PFANHAUSER / Galvanotechnik



# GALVANOTECHNIK

Von

W. PFANHAUSER

# GALVANOTECHNIK

Von

**W. PFANHAUSER**
Honorarprofessor der Technischen Hochschule Braunschweig

Unter Mitarbeit von

**R. BILFINGER, G. ELSSNER,**
**A. GABLER-GUMBERT, A. HERRMANN, F. KOX, E. KRAUSE,**
**R. RADENHAUSEN, R. SPRINGER, M. VÖLCKER,**
**K. M. WAGNER, R. WEIGEL**

8. völlig neubearbeitete Auflage

Band II
Mit 246 Abbildungen



LEIPZIG 1941

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES.

Printed in Germany / Druck von Paul Dünnhaupt, Köthen (Anhalt)

# Inhaltsverzeichnis.

## Band II.

# Abkürzungen und Zeichenerklärung.

| Kurzzeichen | Begriff | | Einheit |
|---|---|---|---|
| $A$ | Atomgewicht | | |
| $A$ | Elektrische Arbeit | Joule, Vc, kWh | Joule, Voltcoulomb; Kilowattstunde |
| $2a$ | Zahl der Ankerstromzweige | | |
| $Ae$ | Elektrochem. Abscheidungsäquivalent | g/Ah | Gramm je Amperestunde |
| $AW$ | Amperewindungszahl | | |
| $\mathfrak{B}$ | Induktion | Gauß | |
| $b$ | Breite | cm | Zentimeter |
| $C$ | Kapazität | μF bzw. Ah | Mikrofarad bzw. Amperestunde |
| $C$ | Wärmeabgabezahl | | |
| $c$ | spezifische Wärme | kcal/°C, cal/°C | Kalorie je Grad Celsius |
| $D$ | Schichtstärke | mm, μ bzw. mm/h | Millimeter, Mikron bzw. Millimeter je Stunde |
| $d$ | Durchmesser | cm | Zentimeter |
| $E$ | Elektromotorische Kraft (EMK) | V | Volt |
| $e$ | Spannungsverlust | V | Volt |
| $F$ | Fläche, Oberfläche, Querschnitt | $dm^2$, $cm^2$ | Quadratdezimeter, Quadratzentimeter |
| $f$ | Frequenz, Periodenzahl | Hz | Hertz |
| $G$ | Gewicht | g, mg | Gramm, Milligramm[1]) |
| $G$ | Güteverhältnis (Gleichrichter) | | |
| $I$ | Strom, Stromstärke | A | Ampere |
| $i$ | Stromdichte | $A/dm^2$ | Ampere je Quadratdezimeter |
| $l$ | Länge, Elektrodenentfernung | dm, cm | Dezimeter, Zentimeter[1]) |
| $M$ | Molekulargewicht | | |
| $N$ | Elektr. Leistung, Wattaufnahme | W, kW, PS | Watt, Kilowatt, Pferdestärke |
| $n$ | Drehzahl | U/min | Umdrehungen je Minute |
| $n$ | Phasenzahl | | |
| $P$ | Kraft | kg | Kilogramm |
| $p$ | Polpaarzahl | | |
| $p_A$, $p_K$ | Stromausbeute anodisch, kathodisch | % | |

[1]) Weitere Einheiten s. Tab. 1 im Teil IV.

| Kurzzeichen | Begriff | Einheit | |
|---|---|---|---|
| $Q$ | Strommenge, Elektrizitätsmenge | C, Ah | Coulomb, Amperestunde |
| $Q$ | Wärmemenge | kcal, cal | Kilogrammkalorie, Grammkalorie |
| | | WE | Wärmeeinheit |
| $R$ | elektrischer Widerstand | $\Omega$ | Ohm |
| $R_B$ | Badwiderstand | $\Omega$ | Ohm |
| $s$ | spezifisches Gewicht | $g/cm^3$ | Gramm je Kubikzentimeter |
| $t$ | Zeit | h, min (m), s | Stunden, Minuten, Sekunden |
| $t$ | Temperatur | ° | Celsiusgrad |
| $U$ | Spannung, Klemmen- | V | Volt |
| $ü$ | Übersetzungsverhältnis | | |
| $V$ | Volumen | l, $cm^3$ | Liter, Kubikzentimeter[1]) |
| $V$ | Verlust | W | Watt |
| $v$ | Geschwindigkeit | m/s, cm/s | Meter bzw. Zentimeter je Sekunde |
| $W$ | Energie, mechanische | kgm | Kilogrammeter |
| $w$, $w_a$ | Windungszahl | | |
| $z$ | Leiterzahl | | |
| $z_c$ | Kapazitätsimpedanz (Kondensator) | | |
| $\alpha$ | Dissoziationsgrad | | |
| $\gamma$ | Wichte | $g/cm^3$ | Gramm je Kubikzentimeter |
| $\varepsilon$ | Normalpotential | V | Volt |
| $\zeta$ | Formfaktor | | |
| $\eta$ | Wirkungsgrad ($\eta_B$ des Bades, $\eta_A$ bzw. $\eta_K$ der Anode bzw. Kathode) | | |
| $\varkappa$ | spezifische Leitfähigkeit | $\Omega^{-1} \cdot dm^{-1} =$ | $\frac{1}{\Omega \cdot dm}$ |
| $\varkappa_K$ | Anzahl der Luftkanäle | | |
| $\varkappa_C$ | Kapazitätsreaktanz (Kondensator) | | |
| $\xi$ | Wicklungsfaktor | | |
| $\varrho$ | Dichte | $g/cm^3$, °Bé | Gramm je Kubikzentimeter, Grad Baumé |
| $\varrho$ | spezifischer Widerstand | $\Omega \cdot dm$ | Ohm mal Dezimeter = Widerstand des Dezimeterwürfels |
| $\Phi$ | magnetischer Kraftfluß, Induktionsfluß | Maxwell | |
| $\cos \varphi$ | Phasenverschiebung, Verschiebungsfaktor | | |
| $\omega$ | Winkelgeschwindigkeit | | |
| | Konzentration | g/l, $cm^3/l$ | Gramm bzw. Kubikzentimeter je Liter |
| | Badbelastung | A/l | Ampere je Liter |
| | Auflage | $g/m^2$, $g/dm^2$ | Gramm je Quadratmeter, -dezimeter |

[1]) Weitere Einheiten s. Tab. 1 im Teil IV.

| Begriff | | Einheit |
|---|---|---|
| Temperaturkoeffizient der Spannung im Thermoelement | V/°C | Volt je Grad Celsius |
| Temperaturkoeffizient des Widerstandes | Ω/°C | Ohm je Grad Celsius |
| Adhäsion | kg/cm² | |
| Oberflächenspannung | dyn/cm | Dyn je Zentimeter |
| Zerreißfestigkeit | kg/mm² | |
| Druck | at, atü | Atmosphäre, Atm. Überdruck |

## Patente.

| | |
|---|---|
| A.P. | Amerikanisches Patent |
| Can.P. | Canadisches Patent |
| DRP. | Deutsches Reichspatent |
| D.Patanm. | Deutsche Patentanmeldung |
| E.P. | Englisches Patent |
| F.P. | Französisches Patent |
| It.P. | Italienisches Patent |
| Oe.P. | Österreichisches Patent |
| Schwz.P. | Schweizer Patent |

SV. Schrifttumsverzeichnis

U. Ungenannt (Aufsatz ohne Angabe des Autors)

# D. Nichtmetallische Schichten.

## 1. Elektrolytische Oxydation des Aluminiums und seiner Legierungen.

### I. Der Werkstoff Aluminium.

#### 1. Allgemeines.

Ein Einblick in die Statistiken zeigt uns, daß seit etwa einem Jahrzehnt ein gewaltiger Anstieg im Bedarf der Leichtmetalle Aluminium und Magnesium eingetreten ist, so daß man heutzutage von einem Zeitalter des Leichtmetalles mit gleichem Recht sprechen könnte, wie vor Jahrhunderten von einem Zeitalter der Bronze oder des Eisens. Die in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Verfahren zur Vernicklung, Verkupferung, Verzinkung und Vercadmung dienten zum größten Teil zur Erzielung eines Korrosionsschutzes für das Eisen oder die anderen Schwermetallwerkstoffe. Die gleichen Metallniederschläge könnten, auf Aluminium aufgebracht, dort einen ebenso wirksamen Schutz nicht verleihen, weil bei den geringsten Undichtigkeiten oder späteren Verletzungen der an sich immer noch dünnen Überzüge in den meisten Fällen Lokalelementbildung und beschleunigte Korrosion auftreten würden. Das Aluminium gehört neben dem Magnesium zu den unedelsten Metallen und bildet daher bei Kombinationen mit anderen Metallen fast stets die Lösungselektrode.

Unter den Eigenschaften, die die stetig steigende Bedeutung des Aluminiums als Werkstoff für unsere Industrie begründen, sind zu erwähnen

1. das geringe spezifische Gewicht des Aluminiums,
2. seine Fähigkeit, zahlreiche Legierungen von hervorragenden chemischen und technologischen Eigenschaften zu bilden,
3. die leichte Verformbarkeit.

Hierdurch ist das Aluminium geradezu vorbestimmt für alle die Anwendungsfälle, bei denen es auf geringes Gewicht ankommt, also z. B. für Flugzeugkonstruktionsteile. In den folgenden Darlegungen wird daher das Wort Aluminium nur als Sammelbegriff aufzufassen sein, solange nicht auf einzelne Legierungen besonders hingewiesen wird.

Die zum Teil überraschende Beständigkeit des Aluminiums unter normalen Verhältnissen gründet sich auf die Tatsache, daß es sich — wie im übrigen fast alle Metalle — an der Luft mit einer dünnen, sehr dichten Oxydschicht überzieht. Wenn nun schon diese dünne Deckschicht vor weiterer Oxydation zu schützen vermag, so mußten künstlich erzeugte stärkere Schichten einen noch weit besseren Schutz verleihen. Die hierzu entwickelten Verfahren sollen im nachfolgenden des näheren beschrieben werden.

## 2. Aluminium-Legierungen.

Zunächst seien noch einige Einzelheiten über die in der Technik gebräuchlichen Legierungen gebracht, da sie im Laufe der Erläuterungen häufig angeführt werden. Angesichts der außerordentlich zahlreichen Legierungen erfolgt eine Ordnung nach Gattungen gemäß dem deutschen Normblatt DIN 1713, wodurch der Überblick sehr erleichtert wird. Die einzelnen Legierungen sind fernerhin zu unterteilen in Knet- und Gußlegierungen, schließlich auch in solche mit und ohne Schwermetallgehalt. Genaue Einzelheiten über die technologischen Eigenschaften und Verwendungsgebiete sind aus dem DIN-Blatt zu entnehmen.

Aluminium-Knetlegierungen.

| Gattung | Ungefähre Zusammensetzung % | Legierungsbeispiele |
|---|---|---|
| Al-Cu-Mg | 3,5–5,5 Cu<br>0,2–2 Mg<br>0,2–1,5 Si<br>0,1–1,5 Mn<br>Rest Al | Aludur, Duralumin, Bondur, Ulminium, Heddur |
| Al-Cu-Ni | 3,8–4,2 Cu<br>1,8–2,2 Ni<br>1,3–1,6 Mg<br>Rest Al | Duralumin W |
| Al-Cu | 4,5–6 Cu<br>0,4–0,6 Mn<br>0,2–0,5 Si<br>Rest Al | Lautal |
| Al-Mg-Si | 0,3–2 Mg<br>0,3–1,5 Si<br>0 –1,5 Mn<br>Rest Al | Aludur 533, Bergal C, Duralumin K, Finodal, Legal, Pantal, Anticorodal, Silal V, Ulmal |
| Al-Mg 3<br>Al-Mg 5<br>Al-Mg 7<br>Al-Mg 9 | 2,5–4 Mg<br>über 4 –6 Mg<br>über 6 –8 Mg<br>über 8 –10 Mg<br>} 0–1,5 Mn Rest Al | Hydronalium, BS-Seewasser, Peraluman 7, Silal 53, Polital 38 |
| Al-Mg-Mn | 2 –2,5 Mg<br>1 –2 Mn<br>0 –0,2 Sb<br>Rest Al | Duranalium 25, KS-Seewasser, Peraluman 2 |
| Al-Si | 12 –13,5 Si<br>Rest Al | Silumin |
| Al-Mn | 1 –2 Mn<br>Rest Al | Aluman (AW 15), Donal, Heddal, Mangal, Silal K, Wicromal |

Aluminium-Gußlegierungen.

| Gattung | Ungefähre Zusammensetzung % | | Legierungsbeispiele |
|---|---|---|---|
| GAl-Cu | 7–9 (15) Cu<br>Rest Al | | Amerikanische Legierung |
| GAl-Zn-Cu | 8–12 Zn<br>2– 5 Cu<br>Rest Al | | Deutsche Legierung |
| GAl-Cu-Ni | 4 Cu<br>2 Ni<br>1,5 Mg<br>Rest Al | | Nüral 142,<br>Y-Legierung |
| GAl-Si | 11–13,5 Si<br>Rest Al | | Silumin |
| GAl-Si-Cu | 11 –13,5 Si<br>0,7– 0,9 Cu<br>0,2– 0,4 Mn<br>Rest Al | | Kupfer-Silumin |
| GAl-Si-Mg | 11 –13,5 Si<br>0,4– 0,6 Mn<br>0,1– 0,5 Mg<br>Rest Al | | Silumin-Beta (Gamma) |
| GAl-Mg (a) | 2–4 Mg<br>0–1,5 Mn<br>0–1 Sb<br>0–0,3 Ti | 0–1,5 Si | BS-Seewasser, Titan-Seewasser, Duranalium, Hydronalium, KS-Seewasser, Nüral, Stalanium |
| GAl-Mg (b) | über 4–10 Mg<br>0– 1,5 Mn<br>0– 1 Sb<br>0– 0,3 Ti | 0–0,6 Si | |
| GAl-Mg (c) | | über 0,6–1,5 Si | |
| | Rest Al | | |
| GAl-Mg-Si | 2 –5 Si<br>0,3–2 Mg<br>0 –1,5 Mn<br>0 –1 Sb<br>0 –0,3 Ti<br>Rest Al | | Anticorodal, Pantal 5, Nüral 43, L 15 |

### 3. Chemische Eigenschaften des Aluminiums.

Das silberweiß glänzende Metall löst sich in Salz- und Flußsäure sowie Laugen unter Wasserstoffentwicklung, und zwar im allgemeinen um so schneller, je weniger rein das Metall ist. Chloride, z. B. Kochsalzlösungen, greifen das Aluminium gleichfalls stark an, soweit keine dichte Oxydschicht vorhanden ist. Schwefelsäure löst das Aluminium kaum, Salpetersäure nur sehr schwer. Organische Säuren zeigen zum Teil ein beträchtliches Angriffsvermögen. Da nun die Aluminiumlegierungen für die Technik von größter Bedeutung sind und vornehmlich kupferhaltige Legie-

rungen für stabile Konstruktionen verwendet werden, ist leicht zu erkennen, daß diese viel eher eines guten Schutzes bedürfen als das Reinaluminium. Man hat sogar derartige Legierungen mit Reinaluminium oder schwermetallfreien Legierungen plattiert, um sie korrosionsbeständiger zu machen. Überraschenderweise zeigen Legierungen mit Magnesium, Mangan und Silicium (z. B. Hydronalium und KS-Seewasser) eine gesteigerte Korrosionsbeständigkeit.

Die Korrosion muß nicht sofort zu einer äußerlich sichtbaren Bildung von Oxydationsprodukten führen, sondern kann auch unsichtbare Veränderungen, sogenannte interkristalline Korrosionen, und damit verbundene Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften einleiten. Diese Eigenarten zeigen wiederum in stärkerem Maße einige technisch wichtige Konstruktionslegierungen.

An dieser Stelle ist noch eine Anzahl von Stoffen zu erwähnen, die korrosionshemmenden Einfluß ausüben. Zu diesen gehören Triäthylamin als Zusatz zu chlorierten Kohlenwasserstoffen, wie Trichloräthylen, oder Kaliumbichromat oder Wasserglas zu schwach alkalischen Lösungen.

## II. Die elektrolytische Oxydation des Aluminiums.

### 1. Geschichtlicher Überblick.

Fast ebenso früh, wie man die Bedeutung der sich natürlich bildenden Oxydschichten erkannte, setzten auch die verschiedensten Forschungsarbeiten ein, um so mehr, als man beobachtet hatte, daß sich ähnliche Oxydschichten auch bei der Exponierung des Aluminiums als Anode in verschiedenen Elektrolyten unter der Einwirkung des elektrischen Stromes bildeten. Als erster berichtete H. Buff[1]) bereits im Jahre 1857 über diese Deckschichtbildung. Dann folgten die Arbeiten von K. Norden[2]), Fr. Fischer[3]), M. Roloff und E. Siede[4]), G. Schulze[5]), W. R. Mott[6]) und W. J. Müller und K. Konopicky[7]). Die ersten Patente für Verfahren zur technischen Ausnutzung der elektrolytisch erzeugten Oxydschichten fielen in die Jahre 1898 bis 1913[8]). Technische Bedeutung erhielt die Kenntnis der Herstellung künstlicher Oxydschichten erst im Jahre 1923 durch die Arbeiten von Bengough und Stuart (DRP. 413875 vom 16. 7. 1924), ihren Hinweis auf die Ausnutzbarkeit derselben als wirksamer Korrosionsschutz und die neue Entdeckung der Anfärbbarkeit und Imprägnierbarkeit dieser Schichten. Von diesem Zeitpunkt an hat eine lebhafte Weiterentwicklung eingesetzt. Die Forschungsarbeiten brachten unabhängig voneinander die technische Reife einiger Oxydationsverfahren, z. B. in Deutschland, England und Amerika.

Es sind im Laufe der Jahre verschiedene Verfahren zur elektrolytischen Oxydation des Aluminiums und seiner Legierungen auf den Markt gekommen, von denen sich das Eloxal-Verfahren[9]) fast ausschließlich durchgesetzt hat. Die zu diesem

[1]) Liebigs Ann. Chem. 102 (1857) S. 265/84.
[2]) Z. Elektrochem. 6 (1899/1900) S. 159/67, 188/202.
[3]) Z. phys. Chem. 48 (1904) S. 177/219.
[4]) Z. Elektrochem. 12 (1906) S. 670/7.
[5]) Z. Elektrochem. 20 (1914) S. 307/10, 592/7; Ann. Phys. 21 (1906) S. 929/54.
[6]) Electrochem. Ind. 2 (1904) S. 444/7.
[7]) Z. phys. Chem. A 141 (1928) S. 343/77.
[8]) Ch. Pollak: E.P. 933 vom 12. 1. 1898; Westinghouse Electric and Manufacturing Co.: A.P. 1068410 vom 29. 7. 1913 (Erf. L. W. Chubb).
[9]) Eloxal = elektrolytisch oxydiertes Aluminium. Zur Lizenzvergebung ist außer den Langbein-Pfanhauser Werken A.-G. die Siemens & Halske A.-G., Berlin, berechtigt. Zu der 1934 gegründeten Arbeitsgemeinschaft gehören außer diesen beiden Lieferfirmen die Vereinigten Aluminiumwerke, Lauta, und die Schering A.-G., Berlin. Das Eloxalverfahren umfaßt z. Z. noch etwa 300 in- und ausländische Schutzrechte.

Verfahren gehörenden einzelnen Verfahrensvarianten sind im Ausland unter der Bezeichnung Alumilite-Verfahren bekannt. Die nachfolgenden Ausführungen beziehen sich in erster Linie auf die Ausübung des Eloxalverfahrens.

## 2. Die Bildungsweise der Oxydschichten bei der elektrolytischen Oxydation.

Die grundlegende Erscheinung für die elektrolytische Oxydation ist die Ausbildung von Deckschichten auf dem als Anode in einen geeigneten Elektrolyten eingehängten Aluminium. Die Ware wird also nicht wie z. B. bei der Vernicklung als Kathode mit dem Minuspol der Stromquelle verbunden, sondern mit dem Pluspol. Als negativer Pol könnte jedes Metall verwendet werden, daß von dem betreffenden Elektrolyten nicht angegriffen wird. Führt man einem solchen Bade, z. B. aus verdünnter Schwefelsäure, Gleichstrom zu, wobei das Aluminium die Anode bildet, so sinkt die anfänglich hohe Stromstärke rasch ab, um nach einiger Zeit einen nahezu konstanten Wert anzunehmen. Es ist hervorzuheben, daß in Chlorid- oder Salzsäurelösungen oder solchen starker Alkalien diese auffallende Erscheinung nicht auftritt. Es bleiben also die Lösungen ausgeschaltet, die das Aluminium schon rein chemisch in stärkerem Maße angreifen. Das Sinken der Stromstärke bei gleichbleibender Badspannung deutet auf das Entstehen eines zusätzlichen inneren Widerstandes hin. Da die Kathode sich nicht verändert, kann die Ursache nur an der Anode zu suchen sein.

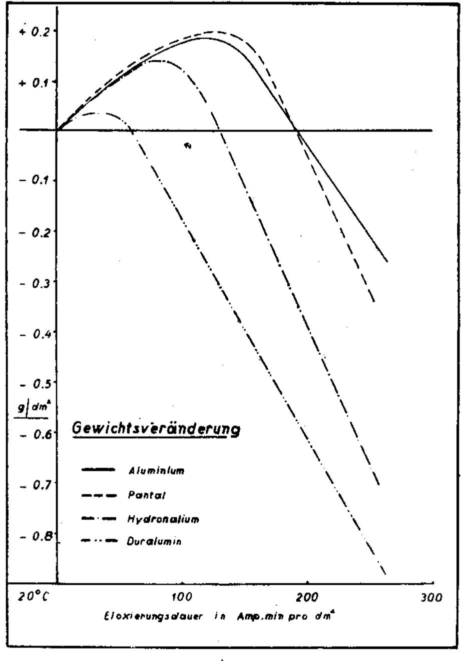



Abb. 520.

Die Deckschichtbildung läßt sich nun schon ohne weiteres an einer Gewichtszunahme der Anode feststellen. Aus der Abb. 520 ist zu ersehen, daß die Gewichtszunahme bei Reinaluminium fast am größten ist und andererseits von der Art der Aluminiumlegierung in mehr oder weniger starkem Maße beeinflußt wird. Je mehr Fremdmetall, insbesondere Schwermetalle, die Legierung enthält, desto geringer ist die Gewichtszunahme.

Diese Deckschichtbildung tritt eigentümlicherweise auch beim Arbeiten mit Wechselstrom auf. Graetz und Pollak fanden, daß in einer Zelle, die Aluminium und Kohle als Elektroden und verdünnte Säure als Elektrolyt enthielt, am Aluminium praktisch nur die negativen Stromanteile hindurchgehen. Es fließt daher in der Leitung ein unterbrochener oder „zerhackter" Gleichstrom. Das Aluminium bildet hierbei ein nur nach einer Seite durchlässiges Ventil, so daß die Zelle gewissermaßen einen Gleichrichter darstellt. Diese Ventilwirkung bei Zuführung von Wechselstrom tritt naturgemäß auch dann auf, wenn beide Elektroden aus Aluminium bestehen, da sie beide entsprechend der Periodenzahl ihre Polarität bzw. Stromdurchlässigkeit wechseln.

Die Gewichtszunahme pro dm² ist bei beiden Elektroden, gleiche Größe und Art vorausgesetzt, übereinstimmend. Eine solche Ventilwirkung wird im übrigen

nicht nur vom Aluminium ausgeübt, sondern zeigt sich in mehr oder weniger ausgeprägter Form je nach Art des Elektrolyten auch bei einer großen Zahl anderer Metalle, wie Tantal, Magnesium, Zink und Eisen.

Beim Aluminium tritt Ventilwirkung[1]) ein in Lösungen von

Säuren: Chromsäure, Schwefelsäure, Borsäure, verdünnte Phosphorsäure, zwei- und dreibasische organische Säuren, wie z. B. Oxalsäure.

Salzen: Saure und neutrale Sulfate, Phosphate, Borate, Natriumbicarbonat, Alkalibichromate und Silicate.

Halogenide oder Halogenwasserstoffsäure heben die Ventilwirkung je nach ihrer Menge ganz oder teilweise auf, dürfen daher in die Oxydationsbäder nicht eingebracht werden.

Die Untersuchung der die Ventilwirkung herbeiführenden Deckschichten ergab, daß sie zum größten Teil aus Aluminiumoxyd bestehen, nebenher einen gewissen Wassergehalt besitzen und schließlich auch basische Verbindungen des Aluminiums mit der Säure des angewandten Elektrolyten oder auch Bestandteile der betreffenden Legierungen enthalten.

Im Laufe der Jahre ist eine große Reihe von wissenschaftlichen Arbeiten ausgeführt worden, die sich mit dem Vorgang der Oxydschichtbildung befaßten. Sie können im Rahmen dieses Abschnittes nur ganz kurz gestreift werden. Es interessieren in erster Linie die Elektrolyte, die heute vornehmlich zur Herstellung von Schutzschichten ausgenutzt werden, d. h. schwefelsaure, chromsaure und oxalsaure Bäder.

Man stellte drei Haupttheorien für die Oxydschichtbildung auf. Die eine geht davon aus, daß das Aluminium unter der Einwirkung des Stromes zuerst in Lösung geht und sich nach Bildung basischer Verbindungen Polarisationserscheinungen einstellen, die im späteren Verlauf der Vorgänge die Oxydschichtbildung zur Folge haben. Wärmewirkung und elektrophoretische Entwässerung werden diesen Prozeß unterstützen. Eine zweite Theorie führt die Deckschichtbildung auf eine direkte Oxydation des Aluminiums durch den elektrolytisch entwickelten Sauerstoff zurück. Schließlich schreibt man der sich an der Luft sofort auf Aluminium bildenden Hydroxyd- oder Oxydschicht eine Sperrwirkung für gewisse Ionen zu. Die Schwefelsäure-, Chromsäure- und Oxalsäureionen und andererseits die an der Anode gebildeten Aluminiumionen sollen zu den zurückgehaltenen Ionen gehören, während die wesentlich kleineren OH- und H-Ionen den Film passieren können. Die $OH'$ werden mit den $Al^{\cdots}$ Aluminiumhydroxyd bilden.

Man erkennt, daß der anodische Oxydationsprozeß sehr verwickelter Natur ist und sich chemische, elektrochemische und elektrische Vorgänge überlagern, so daß eine absolut sichere Klärung des Vorganges noch nicht erfolgen konnte[2]). Es steht jedoch fest, daß ein Angriff des Aluminiumoxyds durch den Elektrolyten Voraussetzung für das Wachstum der Schicht ist. Dieser Angriff und damit das Wachstum werden in sauren Lösungen stärker sein als in neutralen Salzlösungen. Die rein elektrischen Vorgänge sind an den bei hohen Betriebsspannungen an der oxydierten Oberfläche auftretenden, im Dunkeln sichtbaren Glimmentladungen und den gelegentlichen Funkenbildungen zu erkennen. Nebenher tritt noch infolge der Energievernichtung eine bedeutende Wärmeentwicklung auf, die die Schichtbildung und den Verlauf der Stromdichtepotentialkurven ganz wesentlich beeinflußt, wenn nicht für eine ausreichende Wärmeableitung gesorgt wird.

---

[1]) GMELIN: Aluminium A (SV.) S. 314.

[2]) Vgl. hierzu H. SCHMITT u. L. LUX: Haus-Z. Alumin. 2 (1930) S. 75/81; H. GINSBERG: Haus-Z. Alumin. 2 (1930) S. 81/4; H. SCHMITT: Haus-Z. Alumin. 4 (1932) S. 79/94.

### 3. Die Verfahrens-Varianten.

Erst 1923, also lange Jahre nach den ersten Vorschlägen von POLLAK, GRAETZ und MOTT und nachdem das Aluminium als Werkstoff und Gebrauchsmetall sich infolge Verbesserung seiner Gewinnungsmethode und seines Reinheitsgrades durchgesetzt hatte, erschien in dem E.P. 223994[1]) der Vorschlag zur Ausnutzung der künstlich erzeugten Oxydschichten für den Korrosionsschutz und die Herstellung beliebig gefärbter Gegenstände.

Die Prüfung der technischen Ausnutzbarkeit der vielen im Laufe der Forschungen gefundenen Möglichkeiten zur elektrolytischen Herstellung verstärkter Oxydschichten auf Aluminium und seinen Legierungen hat dann zu einer Auswahl einer beschränkten Gruppe von Verfahren geführt. Eine Aufstellung der zahlreichen Patente auf diesem Gebiete brachten z. B. K. NISCHK und F. MARKHOFF[2]). Maßgebend bei dieser Prüfung war neben der Wirtschaftlichkeit und der Übertragbarkeit in größte technische Betriebe die Erfüllung der Anforderungen an den Korrosionsschutz und die mechanische Widerstandsfähigkeit, Durchschlagsfestigkeit, Eigenfärbung und Imprägnierbarkeit. Es handelt sich hierbei um die fast ausschließlich in die Technik eingeführten Varianten des Eloxalverfahrens: das Schwefelsäure- und das Oxalsäureverfahren und an dritter Stelle das vornehmlich in England eingeführte BENGOUGH-Chromsäureverfahren.

Die Zahl der in Deutschland errichteten Anlagen nimmt von Jahr zu Jahr an Umfang und Größe zu, wie aus der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen ist[3]).

| Jahr | Anzahl der Bäder | Gesamtinhalt der Bäder in Litern |
|---|---|---|
| 1932 | 4 | 5000 |
| 1933 | 7 | 8000 |
| 1934 | 28 | 23100 |
| 1935 | 94 | 120100 |
| 1936 | 165 | 208200 |
| 1937 | 282 | 309000 |
| 1938 | 406 | 450100 |
| 1939 | 524 | 573600 |

Die in den deutschen Eloxalanlagen behandelte Aluminiummenge konnte 1939 auf etwa 7000 bis 10000 t jährlich geschätzt werden, d. h. also, es gingen zu diesem Zeitpunkt schon etwa 5% der gesamten deutschen Aluminiumproduktion durch diese letzte elektrochemische Verfeinerungsstufe. Etwa die gleiche Gewichtsmenge wurde nach amerikanischen Statistiken auch in den Vereinigten Staaten nach dem gleichen, dort mit Alumilite-Verfahren bezeichneten, am weitesten verbreiteten elektrolytischen Oxydationsverfahren behandelt.

Für die einzelnen Varianten hat man für die Praxis Kurzzeichen festgelegt, die in der nachfolgenden Tabelle neben den für sie charakteristischen Stromverhältnissen aufgezählt werden. Die dort eingesetzten Arbeitsbedingungen sind nicht für alle Fälle maßgebend. Im Gegenteil, es wird späterhin noch gezeigt werden, daß die Badspannung, die Stromdichte und insbesondere auch die Oxydationsdauer dem jeweils vorliegenden Material und den an die Schicht gestellten Ansprüchen angepaßt werden müssen.

---

1) = DRP. 413875 vom 16. 7. 1924; G. D. BENGOUGH u. J. MCARTHUR STUART.
2) Metallwirtsch. 15 (1936) S. 1170/2, 1196/9.
3) L. LUX: Aluminium 21 (1939) S. 368.

| Kurzzeichen | Grundsubstanz des Elektrolyten | Stromart | Spannung V | Stromdichte $A/dm^2$ |
|---|---|---|---|---|
| GS | Schwefelsäure | Gleichstrom | 10–20 | 1,5–1,8 |
| GX | Oxalsäure | Gleichstrom | bis 60 | 1,0–1,4 |
| WX | Oxalsäure | Wechselstrom | bis 80 | 2,0–3,0 |
| WXGX | Oxalsäure | W. + Gl. | bis 80 | 2,0–3,0 |
| XS | Schwefelsäure + Oxalsäure | W. oder Gl. | bis 25 | 1,0–1,5 |
| BK | Chromsäure | Gleichstrom | bis 50 | zirka 1,1 |

### 4. Die chemische Natur der Oxydschichten.

Wir haben im vorhergehenden gesehen, daß die Möglichkeit zur Herstellung künstlicher starker Oxydschichten in allen Fällen auf die gleichen Grunderscheinungen, die anodische Deckschichtbildung und Ventilwirkung, zurückzuführen ist. Die Ansichten über die chemische Natur der Oxydschichten variieren in gleicher Weise wie die Theorien über ihre Bildung. Die Meinungen schwanken zwischen Oxyd, Hydroxyd und wasserhaltigem Oxyd.

S. SETOH und A. MIYATA[1]) vertreten auf Grund von DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen die Ansicht vom Vorhandensein grobkristallisierten Aluminiumoxyds der Formel $Al_2O_3 \cdot H_2O$. Nach Untersuchungen im Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung[2]) soll hingegen normalerweise außerordentlich fein kristalliertes $\gamma$-Aluminiumoxyd vorliegen. Da nun nach Versuchen von A. GÜNTHERSCHULZE frisch hergestellte Schichten bei einer Gewichtszunahme des Probebleches von 67,3 mg auch beim Erhitzen auf 450° nur eine Gewichtsabnahme von 2,5 mg aufweisen, scheint es sicher, daß wir es mit Aluminiumoxyd mit etwa 2% Wassergehalt zu tun haben. N. D. PULLEN[3]) beleuchtete erneut diese Abweichungen und die Beziehungen zu den bisher bekannten Aluminiumoxyden. Sowohl die in Schwefelsäurebädern erhaltenen Filme, als auch die aus Chromsäure- oder Oxalsäurebädern stammenden Schichten zeigten einen anscheinend amorphen Zustand, d. h. die Kristalle waren zu klein, um deutlich ausgebildete Ringe im DEBYE-SCHERRER-Diagramm zu geben. Es war ihm nicht möglich, die Anwesenheit von wasserfreiem $\gamma$-Oxyd zu bestätigen. Es besteht jedoch eine große Wahrscheinlichkeit, daß die in Chromsäurebädern erhaltenen Schichten sich als praktisch wasserfreies Aluminiumoxyd erweisen werden, obgleich sie bei der Röntgen-Untersuchung keine Struktur erkennen lassen, während die unter den üblichen Arbeitsbedingungen in Schwefelsäure- und Oxalsäure-Bädern hergestellten Schichten ungefähr 1 Mol Wasser auf 1 Mol $Al_2O_3$ enthalten. Die Filme sind jedoch hygroskopisch und von wechselnder Zusammensetzung. A. ROTH[4]) wies in einer eingehenden Abhandlung auf verschiedene Unterschiede im Verhalten von Wechselstrom- und Gleichstromschichten aus Oxalsäure- und Schwefelsäurebädern hin. Die Versuche lehrten, daß eine Erhitzung auf über 700° zu einem Übergang vom „röntgen-amorphen" zum kristallinen Zustand führt. Das Röntgenbild zeigt dann die ausgeprägten Interferenzen des $\gamma$-$Al_2O_3$. Nach den Angaben von PULLEN tritt schon durch Kochen in destilliertem Wasser eine deutliche Veränderung der Schichten aus Chromsäure- und Oxalsäurebädern ein. Ihr Röntgenbild zeigt hiernach eine ausgesprochene Kristallstruktur, während bei „Schwefelsäureschichten" diese Behandlung noch nicht zur Umwandlung ausreicht. Bei Glühtemperaturen

[1]) Tokyo Imp. Univ. Paper Nr. 727 (nach J. WALTER: Aluminium-Arch. Bd. 1, S. 23).
[2]) E. SCHMID u. G. WASSERMANN: Haus-Z. Alumin. (1932) S. 100/6.
[3]) Metal Ind., Lond. 54 (1939) S. 327/9.
[4]) Z. anorg. allg. Chem. 244 (1940) S. 48/56.

über 900° beginnt die Umwandlung des $\gamma$-Oxydes in $\alpha$-Oxyd (Korund). Sie ist aber auch bei 1000° noch nicht vollständig.

Die chemische Analyse bestätigt die vorerwähnten Befunde. Oxydschichten aus Chromsäurebädern enthalten außer Aluminiumoxyd und Wasser nur ganz geringe Mengen von Chromverbindungen (unter 0,1%). Ähnliche Resultate wurden bei Schichten aus Schwefelsäure- und Oxalsäurebädern erhalten, nur daß bei ersteren etwa 13% $SO_3$ und bei den letzteren zirka 3% Oxalsäure ermittelt wurden, die beide wahrscheinlich in Form von basischen Verbindungen adsorbiert sind. Bei Anwendung hoher Spannungen wird allerdings der verbliebene Rest organischer Säuren zumeist zu Kohlensäure oxydiert und daher nicht mehr auffindbar sein. Nach den übereinstimmenden Analysen verschiedener Forscher sollen sie dann aus 85% Aluminiumoxyd und 15% Wasser bestehen und der Formel $Al_2O_3 \cdot H_2O$ entsprechen. Zusammenfassend ist also festzustellen, daß die Zusammensetzung der Schichten mit den Herstellungsbedingungen schwankt.

## III. Die praktische Durchführung der elektrolytischen Oxydation.

### 1. Anwendungsbereich.

In den vorstehenden Abschnitten wurde erläutert, daß die beim Aluminium beobachtete Deckschichtbildung und Ventilwirkung die Schlüsselstellung für die Erzeugung der starken Oxydschichten auf elektrolytischem Wege darstellen. G. Schulze zeigte, daß auch eine Reihe anderer Metalle, vornehmlich Tantal, Niob und Vanadium, hierzu fähig sind. Auch unsere gebräuchlichen metallischen Werkstoffe, wie Antimon, Wismut, Magnesium, Zink, Cadmium, Eisen, Nickel, Kobalt, Silber und Blei, liefern in verschiedenen anderen Elektrolyten Deckschichten, die aber bisher nur bei Magnesium und Eisen für praktische Zwecke ausgenutzt werden konnten. Hervorzuheben ist vor allem, daß die Elektrolyte, die auf Aluminium und seinen Legierungen die besten Oxydschichten liefern, Messing, Kupfer, Zink, Cadmium, Eisen und Nickel nicht einmal passiv machen, so daß diese Metalle unter der Einwirkung des Stromes fast ohne Hemmungen aufgelöst werden.

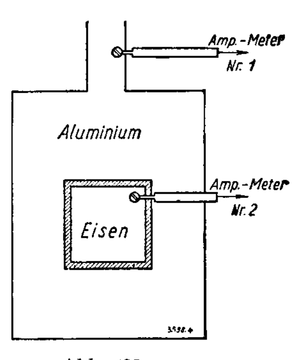



Abb. 521.

Die nachfolgend beschriebenen Verfahren sind daher nur für Reinaluminium oder Aluminiumlegierungen mit einem Gehalt bis zu 15% an Schwermetallen, Magnesium und Silicium geeignet. Soweit es sich um die Legierung Silumin handelt, kann diese einen Gehalt bis zu 15% Si aufweisen.

Da Fremdmetalle sich ohne besondere Hemmnisse in den benutzten Elektrolyten auflösen, ist es auch nicht möglich, irgendwelche genietete oder gelötete Kombinationen von Aluminium mit anderen Metallen ohne besondere Vorkehrungen zu oxydieren. Der Strom wird, sofern das Fremdmetall nicht sicher durch Lackanstriche, Umhüllen mit plastischen Massen oder aufgepreßte Gummistücke abgedeckt ist, stets zum größten Teil an diesem übergehen und es in Lösung bringen, ehe er die mit höheren Schwierigkeiten verbundene Oxydation des Aluminiums durchführt.

Ein Beispiel erläutert das Gesagte am besten: Auf einer Aluminiumplatte (Abb. 521) von 100 × 130 mm ist ein Eisenblättchen von 40 × 40 mm isoliert befestigt. Beide wurden mit getrennten Amperemetern verbunden. Bei 13 V Badspannung ergab sich folgende Stromverteilung:

| | | |
|---|---|---|
| Auf 1,84 $dm^2$ Aluminiumoberfläche . . . . . . . . . | 0,39 | A, |
| Auf 0,16 $dm^2$ Eisenoberfläche . . . . . . . . . . . . | 42,0 | A. |
| D. h. auf die Aluminiumoxydation entfielen . . . . . | 0,2 | $A/dm^2$ |
| und auf die Eisenauflösung und Sauerstoffentwicklung | 260 | $A/dm^2$. |

Da die sichere Abdeckung oft mit beträchtlichen Schwierigkeiten verbunden ist und vor allem bei der Vorbearbeitung in heißen Bädern leicht gelockert wird, ist es vorteilhaft, die Schwermetallteile erst nachträglich anzubringen. Selbst hiermit verbundene Konstruktionsänderungen werden sich durch die Vermeidung von Ausschuß bezahlt machen.

## 2. Der Arbeitsgang.

Bei der Durchführung der elektrolytischen Oxydation sind im allgemeinen die gleichen Grundregeln wie bei der Galvanisierung zu beachten: sauberste Vorbearbeitung und Reinigung der Werkstücke, gründliches Spülen zwischen den einzelnen Arbeitsgängen und restloses Entfernen von Badresten vor der Trocknung.

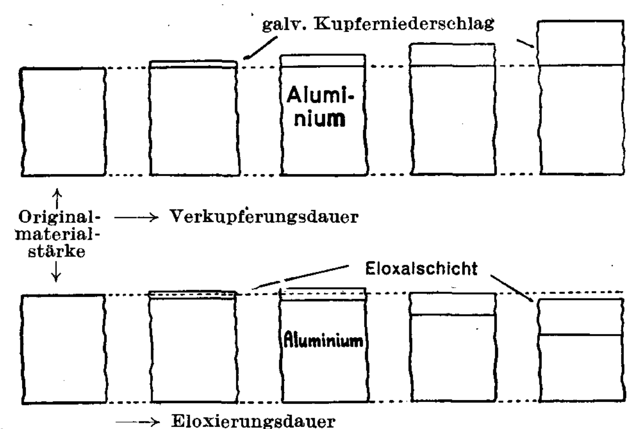



Abb. 522. Schematische Darstellung des Wachstums galvanisch aufgebrachter Kupferschichten *im Vergleich zu Aluminiumoxydschichten nach dem Eloxalverfahren (einseitige Betrachtung).*

Die Umwandlung der metallischen Oberfläche in Oxyd geht praktisch ohne Veränderung der Oberflächengestalt vor sich. Kratzer oder andere Rauhheiten bleiben daher unbedingt bestehen, wie auch infolge der Härte der Oxydschichten ein nachfolgendes Polieren der Oberfläche höchstens zu einem Aufglänzen, niemals aber zu einer Einebnung führen kann.

Die Wachstumsrichtung ist infolge der Eigenart der Bildungsvorgänge entgegengesetzt derjenigen bei der Metallabscheidung. Während sich dort der galvanisch abgeschiedene Metallüberzug auf der Kathodenoberfläche aufbaut, wächst bei der Eloxierung die Oxydschicht in der Hauptsache nach innen. Bei der Galvanisierung nimmt also die Stärke eines Bleches rasch zu, während bei der Eloxierung die äußeren Abmessungen bis auf geringe Änderungen erhalten bleiben (Abb. 522). Näheres über diese Verhältnisse wird in einem späteren Abschnitt noch gebracht werden.

Auf einen Punkt muß besonders hingewiesen werden. Durch die Umwandlung der Metalloberfläche in Oxyd wird auch der äußere Charakter derselben in gewissem Maße verändert. Durch besondere Verfahrensvarianten gelingt es jedoch bereits, die Glanzwirkung und Reflexionskraft des eloxierten Reinaluminiums und einiger schwermetallfreier Legierungen zu erhöhen.

**Arbeitsgänge beim Eloxieren:**

Vorreinigung

↙ ↘

Reinigung mit organischen Fett- oder Lacklösungsmitteln | Abkochen in P 3-Lösung

↘ ↙

↓

Befestigung an Kontaktgestellen

**polierte** Teile | **nicht polierte** Teile

| polierte Teile | nicht polierte Teile | |
|---|---|---|
| Elektrolytische Entfettung | Beizen in Natronlauge oder Aloxmattbeize | Beizen in Salpetersäure-Flußsäuregemisch |
| ↓ | ↓ | ↓ |
| Spülen in kaltem Wasser | Spülen in kaltem Wasser | Spülen in kaltem Wasser |
| ↓ | ↓ | ↓ |
| Elektrolytisches Glänzbad und Klärbadbehandlung[1] | Beizen in Salpetersäure oder Flußsäure | |
| ↓ | ↓ | |
| Spülen in kaltem Wasser | Spülen in kaltem Wasser | |
| ↓ | ↓ | ↓ |

↓

Eloxieren

↓

Spülen in kaltem Wasser

↓

Neutralisieren[2]

↓

Spülen in kaltem Wasser

↓

Färben

↓

Spülen in kaltem Wasser

↙ ↘

| | |
|---|---|
| Spülen in heißem Wasser | Behandlung in Nachverdichtungsbädern |
| ↓ | ↓ |
| Trocknen | Spülen in kaltem Wasser |
| ↓ | ↓ |
| Imprägnieren | Spülen in heißem Wasser |
| | ↓ |
| | Trocknen |

[1]) Dieser Arbeitsgang wird nur in Sonderfällen bei hohen Glanzansprüchen und bestimmten Werkstoffen angewandt.

[2]) Die Neutralisation kommt auch bei Auslassung einer Färbung bei porösen Gußteilen oder sonstigen komplizierten Gegenständen in Frage.

Die einzelnen Bearbeitungsstufen und Möglichkeiten für elektrolytische Oxydation der zuvor mechanisch bearbeiteten und eventuell auch polierten Aluminiumteile lassen sich durch das auf S. 995 gebrachte Schema gut veranschaulichen.

Aus dieser Übersicht ist zu erkennen, daß für rein technische Zwecke der Arbeitsgang einfach und rasch durchzuführen ist, daß andererseits aber sogenannte Lohnbetriebe, die allen Anforderungen gerecht werden sollen, eine ziemlich umfangreiche und kostspielige Anlage zur Verfügung haben müssen.

### 3. Vorreinigung.

Eine Vorreinigung der zu oxydierenden Gegenstände empfiehlt sich aus verschiedenen Gründen. Bei vorpolierten Teilen ist es fast nie möglich, die festgewordenen Polierrückstände aus Vertiefungen, Bohrungen und Bördelrändern auf dem Wege der elektrolytischen Entfettung zu entfernen. Hier müssen organische Mittel wie Trichloräthylen und Tetrachlorkohlenstoff oder Benzin zur Lösung der Fette zu Hilfe genommen werden. Ein Nachputzen mit sauberen Lappen ist gleichfalls zweckmäßig. Bei Fabrikationsteilen, die durch Hämmern, Drehen, Bohren oder Fräsen bearbeitet wurden, finden sich auch zumeist erhebliche Fett- oder Ölrückstände, gelegentlich auch Lackanstriche, von der Kennzeichnung der Aluminiumlegierungen herrührend. Würde man solche Teile z. B. direkt in eine der nachfolgenden Beizlösungen einbringen, so würde an den stark verschmutzten Stellen die Beize viel später oder gar nicht angreifen und bei längerer Ausdehnung des Beizens zu ungleichmäßigem Angriff auf die Oberfläche Anlaß geben. Hiergegen schützt am besten ein vorheriges Abkochen in einer Lösung von P 3-Almeco.

### 4. Kontaktgebung.

Für die Einhängung der Teile ins elektrolytische Oxydationsbad dürfen infolge der besprochenen Auflösung von Schwermetallen unter der Einwirkung des Stromes und des z. B. auch bei Blei ausbleibenden, stark stromsperrenden Schutzüberzuges nur Drähte, Klammern oder Gestelle aus Aluminium benutzt werden. Es eignet sich nicht nur Reinaluminium hierzu, sondern auch die stabilen Legierungen, wie Dural, Hydronalium und Pantal, mit rundem oder vierkantigem Querschnitt. Da diese Werkstoffe aber unter der Einwirkung des Stromes mitoxydieren, muß stets für einen absolut festsitzenden Kontakt Sorge getragen werden. Jede Lockerung des letzteren bei Erledigung der verschiedenen Vorbehandlungsstufen würde dazu führen, daß sich an der Aufhängestelle sowohl am Aufhängungsdraht als auch an dem daran befestigten Gegenstand sehr rasch Oxydschichten ausbilden. Diese wirken auch bei geringen Stärken bereits isolierend, so daß dann der betreffende Teil stromlos im Bade hängt und die Weiterbildung der Oxydschicht verhindert wird.

Unter Umständen treten besonders bei Anwendung hoher Badspannungen, wie z. B. beim WX- oder GX-Verfahren, starke Erhitzung der Kontaktstellen und Funkenbildung auf, die sich in einer Brandstelle oder weit um sich greifenden Anfressungen äußern. Bei der durch kräftige Badbewegung bewirkten dauernden Kühlung des Materials genügen für die Aufhängung und insbesondere für die Kontaktstellen verhältnismäßig kleine Materialquerschnitte und ganz kleine punktförmige Anlageflächen oder Kontaktschneiden, die man selbstverständlich nach solchen Stellen verlegen wird, an denen die beim nachträglichen Färben nicht zu umgehende Abzeichnung nicht stört. Die Abb. 523 gibt Beispiele der üblichen Aufhängungsgestelle wieder. Es ist erkenntlich, daß man stets klemmende Kontakte benutzt. Unregelmäßig gestaltete Teile können auch in größeren Serien zusammen-

gebunden oder mittels einzelner Drahthaken unter Spannung wie eine Kette an kräftigen Gestellen aufgereiht werden. Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß die Gestelle nach jeder Benutzung wieder oxydfrei gemacht werden müssen. Hohlteile sind stets so aufzuhängen, daß sich keine Gastaschen bilden können.

Zwecks Schonung der oftmals kostspieligen Aufhängegestelle empfiehlt es sich, gelegentlich das ganze Gestell mit einem alkali- und säurefesten Lackanstrich zu versehen und lediglich die Kontakte freizuhalten. Beim Abbeizen sollen auch nur diese Kontaktpunkte in die Lauge eingetaucht werden. In besonderen Fällen ist darauf zu achten, daß für die Aufhängegestelle ein Material verwendet wird, das bei der gleichen Badspannung eine dichtere Oxydschicht erhält als der zu behandelnde Gegenstand. Für Reinaluminiumteile müssen daher möglichst nur Aufhängungen aus Aluminium benutzt werden, andernfalls der größere Stromanteil von dem Einhängegestell selbst verbraucht wird.

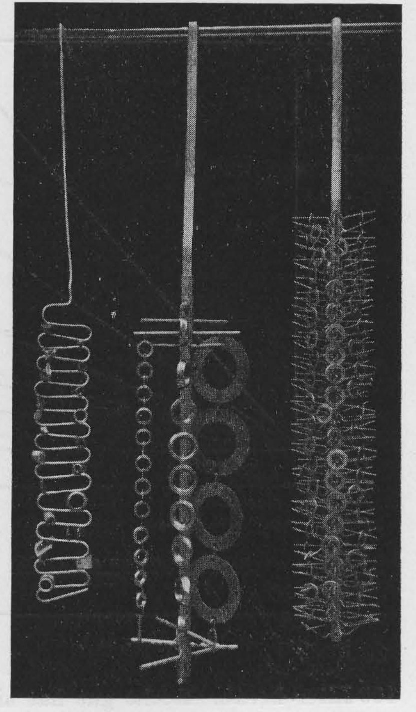


Abb. 523.

### 5. Entfetten und Beizen.

Bei diesem Arbeitsgang haben wir nach dem vorbeschriebenen Überblick drei verschiedene Möglichkeiten ins Auge zu fassen, die sich nach der Art der zu behandelnden Teile und der mechanischen Vorbearbeitung richten.

Polierte Teile sollen selbstverständlich an der Oberfläche durch die Entfettung nicht angegriffen werden. Die zur elektrolytischen Entfettung des Eisens und Messings in galvanischen Anlagen dienenden Bäder sind wegen zu hoher Alkalität nicht geeignet. Zu empfehlen ist für diesen Zweck die Verwendung eines elektrolytischen Spezialentfettungsbades für Aluminium. Als Badbehälter, der zugleich als Anode dienen kann, eignet sich am besten eine geschweißte Eisenwanne mit Zwischenabteil. Die Ware wird als Kathode eingehängt bei einer Badspannung von 5–6 V und einer Stromdichte von 5 A/dm², Entfettungsdauer 1–2 Minuten. Zu hohe Stromdichten müssen bei Gegenständen mit scharfen Spitzen vermieden werden, andernfalls eine Aufrauhung der Oberfläche stattfindet.

Nichtpolierte Teile werden entweder die rohe Walz- oder Gußhaut aufweisen oder in der ganz oder teilweise spanabhebend bearbeiteten Form vorliegen. Die äußere Schicht von gewalztem oder gegossenem Material besteht bekanntlich nicht nur aus Aluminiumoxyd, sondern enthält je nach der Bearbeitung Fremdmetalloxyde oder auch eingewalzte Fremdmetallflitter und Fettsubstanzen, die erklärlicherweise die Güte der elektrolytisch erzeugten Oxydschichten beeinträchtigen. Es gilt daher, in allen Fällen diese äußere Schicht, soweit sie durch die mechanische Bearbeitung nicht entfernt wurde, auf chemischem Wege abzulösen.

**a) Vorbeizen in alkalischen Lösungen und Nachbeizen in Säure.** Ätznatronlösungen greifen das Aluminium schon in kaltem Zustand an, viel rascher und heftiger allerdings bei Erhöhung der Lösungstemperatur und Konzentration. Das

Ätznatron ist dabei in der Lage, Reste von animalischen Ölen und Fetten zu verseifen. Soweit es sich um mineralische Fettsubstanzen handelt, werden diese durch die gleichzeitig auftretende kräftige Wasserstoffentwicklung abgestoßen. Die Konzentration der Ätznatronlösung soll der Art der größtenteils zu behandelnden Gegenstände angepaßt werden. Für vollständig rohe und starkwandige Teile benutzt man 10- bis 20proz. Ätznatronlösung, bei dünnwandigem Material und bearbeiteten, z. B. gedrehten, Werkstücken setzt man die Konzentration auf 5–7 kg NaOH pro

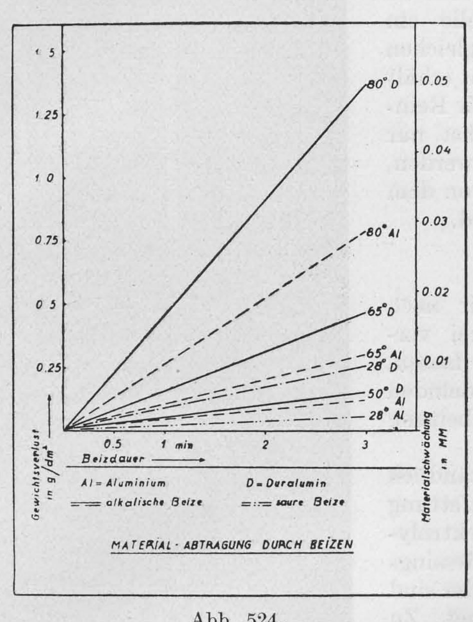



Abb. 524.

Abb. 525.

100 Liter herab. Recht gut hat sich für diese Zwecke auch die Alox-Mattbeize[1]) bewährt, sobald die Gegenstände ein gleichmäßig mattes Aussehen erhalten sollen.

Zur Aufnahme dieser warmarbeitenden Beizlösungen werden allgemein Eisenbehälter mit Beheizung durch Dampf, Gas oder elektrische Heizkörper benutzt. Die Temperatur soll auf 65–70° gebracht werden. Höhere Temperaturen führen zu einem übermäßig starken und vor allem ungleichmäßigen Angriff (Abb. 524).

Der nach den Formeln

$$2\,Al + 2\,NaOH + 2\,H_2O \rightarrow 2\,AlO(ONa) + 3\,H_2$$

Metall + ätzalkalische Lösung → Natriumaluminat + gasförmiger Wasserstoff

$$Al_2O_3 + 2\,NaOH \rightarrow 2\,AlO(ONa) + H_2O$$

Aluminiumoxydschicht + ätzalkalische Lösung → Natriumaluminat + Wasser

verlaufende Beiz- oder Desoxydationsprozeß, auch für schon einmal benutzte Aufhängegestelle oder fehlerhaft bearbeitete Gegenstände, ist also von einer kräftigen Wasserstoffentwicklung begleitet. Durch das Zerplatzen der aufsteigenden Wasserstoffblasen wird stets ein Teil der ätzenden Badflüssigkeit zerstäubt. Diese Nebel

[1]) Lieferant: Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig.

müssen unter allen Umständen von der Badoberfläche entfernt werden, andernfalls sie die Arbeiter belästigen und schädigen. Hierzu dienen Absaugevorrichtungen in Form einseitig angebrachter Absaugkanäle oder rings um das Bad verlaufender Absaugerahmen, die an einen kräftigen Exhaustor angeschlossen sind (vgl. Abb. 525).

Das sich in der alkalischen Lösung bildende Natriumaluminat ist nur bis zu einem gewissen Grade löslich. Überschüssige Mengen desselben scheiden sich vornehmlich bei starker Erhitzung aus und bilden wahrscheinlich auch zusammen mit Silikaten unlösliche, zu Stein erhärtende Ablagerungen am Boden und auf den Heizschlangen. Man vermeide daher eine zu starke Anreicherung und Verschmutzung der Beizen durch öfteres Neuansetzen und langsame Anwärmung, eventuell durch Wasserbadheizung. Die Entfernung des auch in Säure ziemlich unlöslichen „Kesselsteins" ist nur auf mechanischem Wege möglich.

Bei diesem Beizen in ätzalkalischen Lösungen findet bei schwermetallhaltigen Aluminiumlegierungen eine Ausscheidung dunkelbrauner oder schwarzer Fremdmetalle oder deren Oxyde an der Oberfläche statt, die vor dem Einhängen in das Oxydationsbad noch durch Nachbeizen in Säuren entfernt werden müssen, damit das Oxydationsbad nicht unnötig verunreinigt wird. Hierzu benutzt man am besten verdünnte Salpetersäure (1 Volumenteil konz. $HNO_3$ + 1 Teil Wasser) oder Flußsäure (2,5 Volumenteile 40proz. HF auf 100 Teile Wasser). Die Salpetersäure greift das Aluminium bzw. die Legierungen selbst praktisch nicht an, so daß man die Teile auch längere Zeit darin hängen lassen kann. Die Flußsäure hingegen vermag das Aluminium selbst aufzulösen, so daß man hier nur bis zum Auftreten einer gleichmäßig schwachen Wasserstoffentwicklung eintaucht. Noch verbleibende, aber locker sitzende dunkle Fremdstoffe lassen sich durch scharfes Abbrausen oder Abbürsten entfernen.

Die nach folgenden Formeln verlaufenden Vorgänge beim Nachbeizen entwickeln nur geringe Mengen an Gasen, so daß eine Absaugung im allgemeinen nur bei sehr großen Bädern und Massenverarbeitung von kupferhaltigen Werkstoffen notwendig ist.

$$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + H_2O$$

$$\downarrow$$

$$NO + O = NO_2$$

braune Dämpfe von Stickstoffdioxyd.

$$2Al + 6HF \rightarrow 2AlF_3 + 3H_2$$

Wasserstoff.

**b) Beizen in Salpetersäure-Flußsäuregemisch.** Der unter a) geschilderte doppelte Beizprozeß läßt sich vereinfachen durch ein Beizen der durch Abkochen in P 3 entfetteten Aluminiumteile in einem Gemisch von

| | |
|---|---|
| Salpetersäure konz. . . . . . . . | 50 Teile |
| Flußsäure 40proz. . . . . . . . . | 2–3 Teile |
| Wasser . . . . . . . . . . . . | 50 Teile. |

Die Flußsäure bewirkt hierbei die Auflösung vorhandener Aluminiumoxyde und die Salpetersäure die Lösung des in Flußsäure unlöslichen Kupfers. Diese Beize wird besonders für die Bearbeitung von Legierungen der Gattung Al-Cu-Mg vorgeschlagen und kalt angewendet. Die Materialabtragung ist sehr gering (Abb. 524, saure Beize bei 28°). Die Ausnutzung eines solchen Säuregemisches in der Praxis war erst nach Entwicklung der neuzeitlichen Kunststoffauskleidungen für den erforderlichen Behälter möglich. Bis dahin standen nur hartgummi- und bleiausgekleidete Wannen für die Flußsäure, Steinzeug- und ausgemauerte Behälter für die

Salpetersäure zur Verfügung, die aber alle nicht für das Gemisch dieser Säuren geeignet sind. Die Ablösung der Walz- oder Vergütungsschichten geht ziemlich rasch vor sich. Die in reichlicherem Maße entstehenden Gase müssen abgesaugt werden. Einer übermäßigen Erwärmung der Beizflüssigkeit muß durch entsprechend größeres Volumen derselben entgegengearbeitet werden, da die Auskleidungen nur bis zu einer Temperatur von 40–50° sicher standhalten.

Der Beizprozeß ist also in beiden Fällen so durchzuführen, daß alle Fremdstoffe aus der Oberfläche entfernt werden. Bei Vornahme des Arbeitsganges a) ist es vorteilhaft, das Beizen nach beiden Arbeitsstufen zweimal aufeinander folgend zu wiederholen, da es in den meisten Fällen nur auf diese Weise gelingt, die festsitzenden Einschlüsse sicher aufzulockern und herauszulösen. Gegebenenfalls hänge man die vorentfetteten Gegenstände schon vor dem Beizen in Alkali längere Zeit in eine starke Salpetersäure.

Bei nur teilweise bearbeiteten Werkstücken findet erklärlicherweise an den von der Walz- oder Gußhaut befreiten Stellen ein weit stärkerer Angriff der Beizlösung statt. Sobald Maßhaltigkeit vorgeschrieben ist, empfiehlt es sich, die rohen Werkstücke schon vor der spanabhebenden Bearbeitung durch Drehen, Bohren oder Fräsen einmal gründlich zu beizen, damit vor der elektrolytischen Oxydation nur noch ein kurzes Entfettungsbeizen oder eine elektrolytische Entfettung zu erfolgen hat.

Beim Beizen von Teilen, die durch Sandstrahl mattiert worden sind, ist zu berücksichtigen, daß durch diesen Arbeitsgang zumeist Siliciumverbindungen in die Oberfläche eingeschlagen werden, die beim elektrolytischen Oxydieren zu einer Verfärbung der Oberfläche Anlaß geben. Die Herauslösung dieser störenden Fremdstoffe gelingt nur durch mehrmaliges kräftiges Beizen in Alkali und Flußsäure oder in dem Salpetersäure-Flußsäuregemisch.

### 6. Spülen.

Dem Spülen der zu behandelnden Gegenstände zwischen den einzelnen Arbeitsstufen ist die gleiche Sorgfalt wie bei allen galvanischen Prozessen zu widmen. Betrachtet man das Verhalten eines Spülwassers, so zeigen sich vielmals starke Trübungen, die auf der Ausfällung von Aluminiumverbindungen aus übertragenen Beiz- oder Eloxalbadresten beruhen. Infolgedessen muß für reichliche Wassererneuerung und Anbringung von Frischwasserbrausen gesorgt werden. Durch Umwälzen des Spülwassers mit Preßluft erreicht man eine gründliche Spülung, ohne sich der Gefahr der Kontaktlockerung auszusetzen, die beim Auf- und Abstauchen der schon an den Gestellen befestigten Teile sehr leicht eintritt. Stark sauer oder alkalisch gewordene Spülwässer greifen bei längerem Einhängen der zu oxydierenden oder bereits oxydierten Ware die Oberfläche an. Dies ist besonders bei längeren Arbeitspausen zwischen Oxydation und Färbung zu beachten.

### 7. Elektrolytisches Glänzen.

Obgleich die auf elektrolytischem Wege hergestellte Oxydschicht auf Reinaluminium völlig durchsichtig ist, treten doch im Aussehen der Gegenstände mehr oder weniger starke Veränderungen auf. Insbesondere ist zu beachten, daß der Glanz vorpolierter Aluminiumteile bei der direkten Oxydation auch nach einer elektrolytischen Entfettung beträchtlich nachläßt. Diese Erscheinung ist nicht nur auf eine Freilegung des Gefüges zurückzuführen. Sie wird vielmehr sehr oft verursacht durch Einlagerung gewisser Legierungsbestandteile in die Schicht oder deren Einfluß auf das Schichtwachstum oder schließlich durch die Einwirkung von Polier-

mittelrückständen, die in die Oberfläche eingedrückt wurden. Schon verschieden starke Erhitzung beim Polieren macht sich in einer Wolkenbildung kenntlich.

Es wurde im Laufe der Forschungen gefunden, daß sich durch geeignete elektrolytische Vorbearbeitungen diese Unregelmäßigkeiten entfernen und weit bessere Glanzeffekte erzielen lassen.

Ein elektrolytisches Reinigungsbad beschreibt z. B. das DRP. 647427[1]). Es eignet sich besonders vorteilhaft zur Bearbeitung roher Gußflächen, bei denen man ein übereinstimmendes Aussehen mit bearbeiteten Oberflächenpartien anstrebt. Nach der Patentschrift wird hierzu eine Essigsäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure enthaltende Lösung benutzt.

Weit wichtiger sind nun aber die eigentlichen elektrolytischen Glänzbäder, die zwecks Glanzerhaltung oder Glanzerzielung angewandt werden. Sie haben für die Herstellung von Reflektoren oder glänzenden Apparateteilen, z. B. für optische Instrumente, Rasierapparate, Verschlußkapseln, Uniformknöpfe oder Aluminiumgespinste und Drähte hohe technische Bedeutung erlangt. Die von Amerika ausgehende Entwicklung hat auch in England und Deutschland umfassende Forschungsarbeiten eingeleitet.

Die auf diese Arbeiten gegründeten Patente zeigen uns, daß das Problem unter Ausnutzung recht verschiedener Elektrolyte gelöst werden konnte. Das zuerst entwickelte amerikanische Alzak-Verfahren[2]), dessen Ausnutzung der Eloxal-Arbeitsgemeinschaft übertragen wurde, bedient sich saurer Bäder, während das von Pullen in England ausgebaute Brytal-Verfahren[3]) und die später in Deutschland gefundenen Varianten alkalische Bäder benutzen.

Einzelheiten über die Unterschiede zwischen Glanz und Reflexion wurden bereits gebracht. Auch im vorliegenden Fall ist bei der Auswertung der verschiedenen Verfahren zwischen Glanzerhaltung und Aufglänzung zu unterscheiden. Die zumeist starke Materialabtragung verursachenden glanzerzeugenden Bäder sind daher wenig für die Bearbeitung von Spiegeln geeignet, da schon die Herstellung verzerrungsfrei rückstrahlender Spiegelflächen bei Aluminium und Aluminiumlegierungen große Schwierigkeiten bereitet. Die Aluminiumlegierungen besitzen zwar einen höheren Härtegrad und bessere Polierfähigkeit als das Reinaluminium, zeigen aber den Nachteil, daß nach der Eloxierung das Gefüge mehr oder weniger stark hervortritt. Infolgedessen sind Aluminiumlegierungen für Spiegelflächen kaum zu gebrauchen, sondern nur das Reinaluminium, bei dem aber die Härte mit steigendem Reinheitsgrad ganz beträchtlich sinkt und demzufolge die Schleif- und Polierschwierigkeiten in entsprechendem Maße zunehmen.

Um Reflektoren mit möglichst exakter, störungsfreier Reflexion herzustellen, bedient man sich daher zumeist der sogenannten Duplex-Metalle, bei denen die weiche Reinstaluminiumschicht auf stabilere Grundwerkstoffe, z. B. Pantalblech, aufgewalzt wird. In Hinsicht auf eine einwandfreie Polierfähigkeit muß aber die Plattierungsschicht eine Mindeststärke von 0,15–0,20 mm besitzen. Für die Vorbereitung der glanzzueloxierenden Aluminiumspiegelreflektoren eignen sich vor allem die Alzak-Verfahrens-Varianten nach DRP. 626758 und das englische Brytal-Verfahren.

**a) Saures elektrolytisches Glänzbad.** Der Elektrolyt enthält Flußsäure-Borsäure-Verbindungen und muß in einem mit Hartgummi oder Kunststoff ausgekleideten Behälter angesetzt werden. Von besonderer Bedeutung ist die Aufrechterhaltung der vorgeschriebenen Badtemperatur und Badspannung. Die letztere ist mit

[1]) Vom 7. 11. 1935; Ch. H. R. Gower u. E. Windsor, London.

[2]) Aluminum Comp. of America: DRP. 626758 vom 12. 4. 1934; DRP. 635322 vom 29. 1. 1935.

[3]) Brit. Aluminium Co., London: DRP. 661266 vom 14. 12. 1935.

der jeweiligen Badtemperatur und außerdem auf den im Laufe der Badausnutzung ansteigenden Aluminiumgehalt abzustimmen. Im Abschnitt über elektrolytisches Glänzen wurde das Prinzip dieser Arbeitsweise in den Grundzügen beschrieben. H. SCHMITT[1]) hat die glättende Wirkung der einzelnen Badarten an den verschiedensten Werkstücken nachweisen können.

Die einebnende Wirkung der elektrolytischen Glänzung kann damit erklärt werden, daß die dünne, sich sofort nach Einschalten des Stromes bildende Deckschicht von den spitzen und scharfen Kanten überragt wird und somit an diesen hervorstehenden Punkten eine Materialabtragung stattfindet. Die reinigende und herauslösende Wirkung wird vor allem darauf zurückzuführen sein, daß an Oberflächenstellen, die z. B. Fremdstoffe und Einschlüsse aufweisen, die abdeckende Schicht aus Aluminiumoxyd nicht dicht ist. Bekanntlich sind gerade die Fremdmetalle und Siliciumverbindungen nicht in der Lage, sich mit einer solchen Deckschicht zu überziehen, und werden infolgedessen vom Strom in dem flußsäurehaltigen Bade herausgelöst. Die Stromdichte im sauren Glänzbad soll etwa 1 A/dm² betragen. Sie ist zu Anfang während der ersten Ausbildung der Deckschicht etwa doppelt so hoch, weshalb man mit niederer Badspannung von etwa 10–12 V beginnt und erst nach und nach die Badspannung zur Aufrechterhaltung der vorstehend angegebenen Stromdichte steigert. Die Anlage muß infolgedessen eine Stromquelle zwischen 10 und 20 V regelbar aufweisen. Der Glänzprozeß dauert zirka 5–10 Minuten. Im Anschluß daran findet eine Entfernung der gebildeten Deckschicht im sogenannten Klärbad bei 90–95° statt. Ohne diese Ablösung zeigen sich nach der Eloxierung zumeist milchig weiße Flecken. Das Reflexionsvermögen nach dieser Glänzbadbehandlung beträgt bei Reinstaluminium etwa 85–87%, nach der elektrolytischen Oxydation zirka 80–85% je nach der Oxydationsdauer.

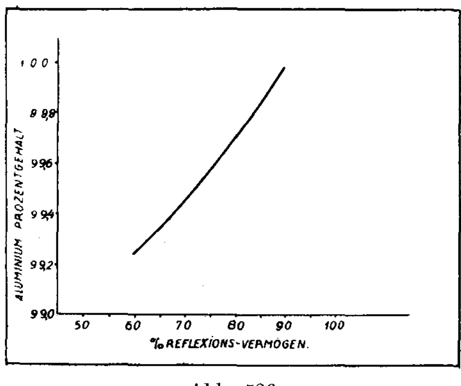


Abb. 526.

**b) Brytal-Verfahren.** Zur Durchführung dieses Prozesses wird nach N. D. PULLEN[2]) eine 80° heiße Soda-Trinatriumphosphat-Lösung vorgeschlagen, deren $p_H$-Wert mindestens 10 betragen soll. Vor der eigentlichen elektrolytischen Glänzung bleiben die Gegenstände zunächst etwa 20 Sekunden lang im Elektrolyten ohne Strom hängen. Es findet dabei eine geringe Anätzung der Oberfläche statt. Nach Ablauf dieser Anätzperiode wird dann der Gleichstrom von zirka 10 V eingeschaltet und eine Stromdichte von zirka 4 A/dm² aufrechterhalten. Die Glänzbehandlung nimmt etwa 5 Minuten in Anspruch. Die Ausbildung der bei allen diesen Glänzprozessen entstehenden Deckschichten ist an dem Auftreten von Irisfarben an der Oberfläche zu erkennen, sobald man diese trocken werden läßt. Die Schicht ist aber so schwach, daß sie nicht als Korrosionsschutzschicht benutzt oder gar gefärbt werden könnte. PULLEN gab eine Aufstellung über Vergleichswerte des Reflexionsvermögens verschiedener Spiegelflächen und den Einfluß des Reinheitsgrades des Aluminiums, die wegen des allgemeinen Interesses angeführt werden soll (Abb. 526).

[1]) Aluminium 19 (1937) S. 387/90.
[2]) Metal Clean. Finish. 8 (1936) S. 761/6.

Reflexionswerte verschiedener Oberflächen.

| Material | Reflexion |
|---|---|
| Standardspiegel (Silber) | 100 % |
| Aluminiumspiegel (Al aufgedampft auf Glas) | 101,5% |
| Silber, galvanisch auf Messing aufgetragen | 97 % |
| Dünner Glasspiegel (hinterlegt) | 95 % |
| Dicker Glasspiegel | 91,5% |
| Elektrolytisch geglänztes Reinaluminium | 96 % |
| Elektrolytisch geglänztes Reinaluminium, nachoxydiert | 84 % |
| Nickel, galvanisch aufgetragen | 72 % |
| Chrom, galvanisch aufgetragen | 72 % |

Zwischen den vorstehend genannten Bädern besteht nun noch ein beachtlicher Unterschied im Anwendungsbereich. Das Brytal-Verfahren ist praktisch nur auf Reinstaluminium und Handelsaluminiumqualität beschränkt. Das Alzak-Verfahren eignet sich hingegen auch zur Bearbeitung von Legierungen der Gattung Al-Mg und Al-Mg-Si und einzelner, geringen Schwermetallgehalt aufweisender Aluminiumdrehlegierungen, z. B. Bergal. Die glanzerhöhende Wirkung der Zwischenbehandlung ist in allen Fällen deutlich feststellbar, wenn auch nicht überall spiegelglänzende Oberflächen erhalten bleiben.

**c) Bäder mit starker Aufglänzwirkung.** Unter diesen Elektrolyten sind ein Bad aus der Alzak-Verfahrensgruppe nach DRP. 635322[1]) auf Chromsäure-Flußsäure-Basis, das ähnlich zusammengesetzte LPW-Glänzbad G IV und das alkalische Glänzbad G II[2]) hervorzuheben. Eine solche starke Glänzwirkung kann erklärlicherweise nur durch entsprechende Materialabtragung hervorgerufen werden. Mit dem elektrolytischen Glänzbad G IV gelingt es beispielsweise, vom rohgedrückten Aluminium zur spiegelhochglänzenden Aluminiumfläche allein auf elektrolytischem Wege, also ohne jede mechanische Polierarbeit, zu gelangen. Allerdings schreitet dabei die Aluminiumanreicherung im Bade so rasch vorwärts, daß die Beständigkeit desselben eine recht beschränkte ist und die Anwendung nicht für Massenartikel in Betracht kommt. Hingegen hat sich das alkalische Glänzbad G II bei der Glänzung geprägter Aluminiumoberflächen, die also mechanisch ohne Verletzung der Prägung nicht poliert werden können, recht gut bewährt. Die Badtemperatur beträgt 80°, die Arbeitsspannung 10–15 V bei einer Stromdichte von zirka 5 A/dm². Bei entsprechend kurzen Einhängezeiten ergeben sich auch vorzügliche Resultate bei der Bearbeitung von aluminiumplattierten Reflektoren oder solchen aus Handelsaluminium.

Im Anschluß an diese Glänzprozesse erfolgt stets die Herstellung der eigentlichen Schutzschicht im elektrolytischen Oxydationsbad, vornehmlich dem GS-Elektrolyten. Dieser Arbeitsgang ist allerdings von einer geringen Reduzierung des Reflexionsvermögens begleitet, verleiht den Aluminiumoberflächen jedoch eine vorzügliche Beständigkeit gegen das Blindwerden, auch bei erhöhten Temperaturen und dem Einfluß der Außenatmosphäre.

### 8. Die in der Praxis eingeführten Oxydationsbäder.

**a) Das Gleichstrom-Schwefelsäure-Verfahren (GS-Verfahren).** Aus der Reihe der dieses Verfahren betreffenden Elektrolyte und Patente ist zu entnehmen, daß insbesondere die Konzentration der Bäder einen beachtlichen Einfluß auf die

[1]) Vom 29. 1. 1935; Aluminum Comp. of America.

[2]) Langbein-Pfanhauser Werke A.-G.: DRP. 688668 vom 20. 3. 1937 (Erf. G. Elssner); vgl. auch Schering-Kahlbaum A.-G.: DRP. 703314 vom 12. 12. 1935.

Schichteigenschaften ausübt, und daß man bestrebt war, diese Sonderheiten für die verschiedenen technischen Verwendungszwecke auszunutzen. Wir finden Elektrolyte vorgeschlagen mit Konzentrationen von 5% an bis zur konzentrierten Schwefelsäure, mit und ohne besonderen Zusatz an Salzen und organischen Stoffen. Das Arbeiten mit konzentrierter Schwefelsäure ist aus mancherlei Gründen in der Praxis nicht vorteilhaft, so daß die oberste in technischen Betrieben ausgenutzte Konzentration bei etwa 600 g/l Schwefelsäure liegt. Andererseits sind Bäder mit sehr niedriger Konzentration unzweckmäßig, weil sie sich in ihrer Beschaffenheit infolge des stetig ansteigenden Aluminiumoxydgehaltes zu schnell verändern und wesentlich höhere Badspannungen zur Erzielung einer guten Durchschnittsstromdichte erfordern, also geringere Leitfähigkeit aufweisen.

Aus diesen Gründen haben sich Bäder mittlerer Konzentration als die vorteilhaftesten erwiesen. Sie bieten einen verhältnismäßig großen Spielraum in bezug auf zulässige Konzentrationsverschiebungen und liefern bei Zimmertemperatur Schichten von hoher Korrosionsbeständigkeit und Härte. Die normalerweise einzuhaltende Temperatur von 18–22° kann in fast allen Fällen mit einfachen Mitteln durch Leitungswasserkühlung aufrechterhalten werden.

Als Badbehälter benutzt man im allgemeinen doppelwandige Wannen; die innere besteht zum Zwecke wirtschaftlicher Außenkühlung aus einem perforierten Eisenmantel mit geschlossener Bleiauskleidung und steht in einer Eisenwanne. Der Zwischenraum wird vom Leitungswasser durchflossen, so daß eine möglichst große Kühlfläche dargeboten wird. Bei besonders hoher Strombelastung können auch noch besondere Kühlschlangen im Innern des Bades angebracht werden. Der Temperaturaustausch zwischen Bad und Kühlwasser wird durch eine lebhafte Bewegung des Elektrolyten durch Einblasen von Druckluft erleichtert. Sollte bei außerordentlich hoher Strombelastung oder zu hoher Leitungswassertemperatur diese Kühlung nicht ausreichen, so wird die Aufstellung einer automatischen Ammoniakkühlanlage erforderlich. Maschinen, die mit anderen Verdampfungsmitteln arbeiten, sind gleich gut ausnutzbar. In den meisten Fällen arbeiten diese Anlagen zunächst auf ein Zwischengefäß mit Süßwasser oder chlorfreier Kühlsole, die dann in den Kühlmantel oder die Kühlschlange geleitet und durch eine Rotationspumpe wieder zurückgefördert wird.

Die drei- oder mehrteilige Leitungsarmatur aus Aluminiumflachprofil entspricht der üblichen Form und trägt Gewindebolzen und Flügelmuttern zum Anklemmen der Warengestelle. Man könnte den Bleimantel oder eingelegte Bleikühlschlangen als Kathoden verwenden. In Hinsicht auf die Entfernung des sich kathodisch bei der häufigen Bearbeitung von Dural abscheidenden Kupfers bevorzugt man jedoch Aluminium- oder Bleiblechstreifen, die durch Abbeizen wieder gereinigt werden können.

Zur Entfernung der während des Oxydierens aufsteigenden Badnebel ist die Anbringung einer Absaugevorrichtung in Kanal- oder Rahmenform (Abb. 527) notwendig. In einigen Fällen genügt auch das Überschichten des Elektrolyten mit einer 2–3 cm hohen Abdeckschicht aus schwerflüchtigen Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe. Diese Deckschichten sind aber lediglich dort anwendbar, wo nur technische Teile oxydiert werden und das Sealingbad B zur Nachverdichtung in Anwendung kommt. Eine gute Raumlüftung ist trotz alledem notwendig, weil an Stelle der Badflüssigkeit ein Teil der Deckschicht zerstäubt wird. Da an sich Absaugungen für die Aloxbeize und die übrigen Dämpfe entwickelnden Bäder notwendig sind, bleiben die Vorteile einer solchen Deckschicht sehr gering. Eine Einschränkung der Badnebelbildung läßt sich auch durch Umhüllung der Kathoden mit Nesselsäcken erreichen.

Das GS-Verfahren hat infolge seiner vielseitigen Ausnutzbarkeit die größte Verbreitung gefunden. Eine Begrenzung der Anwendbarkeit durch die Art der heute üblichen Aluminiumlegierungen existiert nicht. In wirtschaftlicher Beziehung steht das GS-Bad an erster Stelle infolge seines geringen Energiebedarfs. Die GS-Schichten erfüllen nahezu alle in der Praxis an die Stärke, Härte und Verschleißbeständigkeit, Färbbarkeit und Imprägnierbarkeit gestellten Anforderungen. Die zumeist farblosen, glasartigen, durchsichtigen Eloxalschichten verändern den Glanz verschiedener Aluminiumlegierungen verhältnismäßig wenig. Bei stark siliciumhaltigen oder schwermetallreichen Legierungen ergeben sich jedoch undurchsichtige Schichten von teils ausgeprägter Eigenfärbung.

Die Korrosionsschutzfähigkeit dieser Oxydschichten fand in den vergangenen Jahren große Ausnutzung im Schiffs- und Flugzeugbau, in der Oberflächenbearbeitung von Baubeschlägen, optischen oder anderen Feinmeßgeräten, im Apparatebau und der Leichtmetallkolbenindustrie.

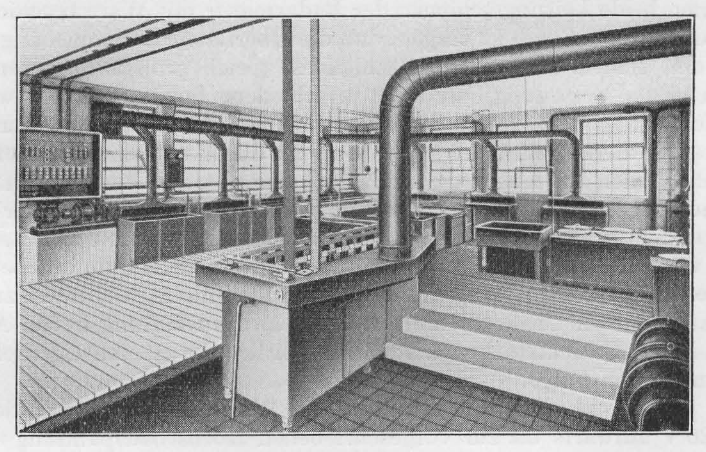


Abb. 527.

Als Stromquellen werden Niederspannungsgeneratoren mit einem Regelbereich von 10–15 V benötigt, für die Oxydation von Silumin bis 30 V. Die Oxydationsdauer beträgt für Korrosionsschutz- und Färbezwecke durchschnittlich 30–45 Minuten. Für billige Serienartikel genügen kürzere Einhängezeiten. Für Schichten gegen hohe Verschleißbeanspruchung wählt man hingegen bei einzelnen Legierungen Bearbeitungszeiten von 1 Stunde und mehr. Über die besonderen Eigenschaften der GS-Schichten wird im Zusammenhang in den späteren Abschnitten noch ausführlich berichtet.

Das Schwefelsäurebad kann auch mit Wechselstrom von 8–20 V betrieben werden. Es ergeben sich hierbei weichere Schichten von leicht gelblichem Aussehen. Einzelne Anwendungsfälle liegen in der Baubeschlagindustrie, wo man die Erzielung von Oxydschichten im Nickelton anstrebte.

**b) Das Wechselstrom-Oxalsäure-Verfahren (WX-Verfahren).** Der Konzentrationsbereich ist bei diesen Bädern wesentlich kleiner infolge der begrenzten Löslichkeit der Oxalsäure. Üblicherweise enthalten die WX-Eloxalbäder als Hauptbestandteil 7–10% Oxalsäure krist. Als Badbehälter eignen sich Holz- und Steinzeugwannen oder solche aus Eisen mit Hartgummi- oder Kunststoffauskleidung. Die Kühlung der wesentlich höhere elektrische Energien aufnehmenden Oxal-

säurebäder ist schwierig, da als Werkstoff für direkt eingelegte Kühlschlangen nur Glas oder allenfalls Aluminium in Frage kommt. Das letztere zeigt in diesen Bädern wesentlich geringere Widerstandsfähigkeit als in GS-Bädern. Vor allem sind Schweißstellen möglichst nicht in die Badflüssigkeit einzutauchen. Auch Schutzlackierungen vermögen keine ausreichende Sicherheit zu bringen. Wenn irgend angängig, ist daher bei dünnwandigen Isolierstoffauskleidungen des Badbehälters der Doppelwannenausführung der Vorzug zu geben. Absaugvorrichtungen werden in der vorbeschriebenen Weise ausgebildet.

Die zweiteilige Leitungsarmatur für die WX-Bäder wird mit den beiden Polen einer Wechselstrommaschine oder eines Einphasentransformators für stufenlose Regulierung oder mit entsprechenden Anzapfungen verbunden. Man benutzt üblicherweise 50periodischen Wechselstrom. Bei Drehstromtransformatoren kann eine dreiteilige Armatur benutzt werden. In größeren Betrieben mit mehreren WX-Bädern empfiehlt sich eine Gruppenschaltung zwecks gleichmäßiger Belastung des Kraftstromnetzes. Da die Ventilwirkung und Oxydation an beiden Polen stattfindet, können beide Leitungsschienen der Badarmatur mit Ware beschickt werden. Man hat jedoch dafür Sorge zu tragen, daß die Oberfläche der eingehängten Gegenstände an den beiden Warenstangen möglichst gleich groß ist. Wesentliche Abweichungen in der Verteilung oder auch verschiedene Legierungsarten würden eine Phasenverschiebung und damit eine ungleichmäßige Schichtausbildung herbeiführen. Das Oxydieren von Ware gegen Ware ist daher vorzuziehen einem Arbeiten mit Gegenelektroden aus Kohle, die ihrerseits keine Ventilwirkung zeigen. Es macht sich dies auch bei bestimmten Wechselstromspannungen in der Höhe der aufgenommenen Stromdichte bemerkbar. Ähnliche Unterschiede würden sich z. B. bei der Oxydation von Silumin mit Gegenelektroden aus Reinaluminium ergeben, obgleich solche Fälle bei der Bearbeitung großer Werkstücke manchmal nicht zu umgehen sind. Die angeführten Ungleichheiten in der Schichtausbildung haben Abweichungen sowohl in der Schichtstärke als auch hinsichtlich der Schichteigenschaften und Eigenfärbungen zur Folge.

Bei der praktischen Durchführung des WX-Verfahrens wird die Badspannung von 20 V aufwärts bis zur vorgeschriebenen Höchstbadspannung stufenweise gesteigert, da sich andernfalls anfangs zu große Stromstöße ergeben. Die Stromdichte beträgt durchschnittlich 2–4 A/dm² bei 40–50 V. Bei Einzelbearbeitung kleiner Werkstücke in großen Bädern liegt sie zum Teil erheblich höher (5–6 A/dm²), wie auch höhere Badspannungen stets höhere Stromdichten bedingen.

Die Oxydationsdauer beträgt je nach dem Bestimmungszweck der Schicht 30–60 Minuten. Die Badtemperatur soll bei angestrebtem Korrosions- und Verschleißschutz 18–20° betragen. Weiche und biegsame Schichten, z. B. für Drähte und Bänder, erhält man bei 40–45°. Die Badspannung ist dann auf 30–40 V zu beschränken, während sie bei niedrigen Badtemperaturen ohne weiteres auf 80 V gesteigert werden kann. Sobald mit höheren Spannungen als 40 V gearbeitet wird, ist das Personal auf die besonderen Gefahren der Berührung der Leitungsarmatur während der Oxydation hinzuweisen. Das Ein- und Aushängen der Ware darf nur nach Stromunterbrechung (Ausschalten des Transformators) geschehen.

Die WX-Bäder können trotz der Verteilung der Ware auf beide Elektrodenstangen wegen der wesentlich höheren Stromaufnahme nicht so dicht wie GS-Bäder beschickt werden. Sie finden Anwendung vornehmlich für die Oxydation einzelner Gußlegierungen, für die Naturtoneloxierung von Architekturprofilen und in Anlagen zur Drahteloxierung. Hier ist ein neuzeitliches Verfahren besonders zu erwähnen, bei dem der Wechselstrom nicht mit Hilfe von Kontaktbolzen oder Rollen den Drähten zugeführt wird, sondern bei denen eine Anzahl Bäder in Reihe auf-

gestellt und abwechselnd mit den Polen eines Transformators durch Einhängen je einer Aluminium- oder Kohleelektrode verbunden werden. Der die Bäder hintereinander durchlaufende Aluminiumdraht wirkt dann als Mittelleiter; man kann daher *wesentlich höhere Stromdichten als sonst üblich zur Oxydation anwenden.*

Die WX-Schichten unterscheiden sich in verschiedenen Punkten wesentlich von den GS-Schichten. Eine Gegenüberstellung findet im Abschnitt über die Schichteigenschaften statt.

**c) Das Gleichstrom-Oxalsäure-Verfahren (GX-Verfahren).** Für die GX-Bäder gilt hinsichtlich Badkonzentration und Art das gleiche wie für die WX-Bäder, nur daß hier die Ware mit dem positiven Pol des Gleichstrom-Generators verbunden wird. Die Maschinenspannung muß im allgemeinen zwischen 20 und 60 V regulierbar sein, die Stromdichte soll 1,5 $A/dm^2$ nicht überschreiten.

Die GX-Bäder arbeiten bei Temperaturen von 18–25°. Sobald aus bestimmten Gründen höhere Temperaturen gewählt werden, erhält das Verfahren die Bezeichnung GXh. Der aus der hohen Badspannung abzuleitende hohe Übergangswiderstand der Schichten birgt andererseits eine große Gefahr in sich: Treten an einem der eingehängten Teile schwache Stellen in der Oxydschicht auf, z. B. als Folge von Fremdmaterialeinschlüssen oder starken Abweichungen in der Zusammensetzung der Legierung, so findet sehr oft ein Durchbrechen der Schicht und Funkenbildung statt. Der ganze Strom konzentriert sich dann auf diese Stellen und führt in kürzester Zeit zu starken Anfressungen. Die obengenannten Ungleichmäßigkeiten finden sich zumeist bei Guß- und gedrehten Teilen, weshalb man die direkte Anwendung des GX-Verfahrens zumeist auf gezogene Werkstoffe beschränkt. Etwas geringer ist die Gefahr der Anfressungen nach vorausgegangener Oxydation mit Wechselstrom.

**d) Wechselstrom-Gleichstrom-Oxalsäure-Verfahren (WX-GX-Verfahren).** Zur Durchführung dieses Verfahrens sind nach dem vorausgehenden zwei Stromquellen, ein Wechselstromtransformator und ein Gleichstromgenerator, erforderlich. Schon hieraus ist ersichtlich, daß sowohl die Anschaffungen als auch die Betriebsunkosten wesentlich höher sind als beim GS- oder WX-Verfahren. Es wird stets mit der Wechselstrom-Oxydation begonnen. Soweit die WX-Schichten nur als Sicherheit für die GX-Nachoxydation dienen, genügt zu ihrer Herstellung eine Behandlungszeit von 20 Minuten bei 30–40 V. Soll hingegen die ganze Schicht möglichst hart ausfallen, so führt man die WX-Eloxierung schon mit hohen Spannungen durch und wählt die GX-Nachoxydation so, daß eine Stromdichte von 1 $A/dm^2$ möglichst nicht überschritten wird. Das Bad ist alsdann mit Hilfskathoden und entsprechenden Umschaltern zwecks technisch leichterer Handhabung zu versehen.

Als besonderes Merkmal ist hervorzuheben, daß die nach dem WX-Verfahren gelblich bis bronzebraun ausfallenden Schichten bei der Verstärkung durch GX-Nachoxydation in der Farbe fast nicht verändert werden. Die verbreitetste Anwendung erfährt dieses kombinierte Verfahren zur Zeit bei der Naturtoneloxierung von Architekturprofilen, insbesondere soweit Silber- oder Nickeltönungen und starke Schutzschichten angestrebt werden.

**e) Schwefelsäure-Oxalsäure-Verfahren (XS-Verfahren).** Diese Eloxalverfahrens-Variante wird auf dem Sondergebiet der Kolbeneloxierung ausgenutzt, also bei Aluminiumgußlegierungen besonderer Zusammensetzung. Die Badspannung ist den besonderen Anforderungen anzupassen und beträgt maximal etwa 25 V bei Badtemperaturen von 20–27°. Die an der oberen Temperaturgrenze erhaltenen Schichten zeigen auf Legierungen der Gattung Al-Si (Lo-ex) besonders hohes Aufsaugvermögen für Öle.

Als spezielle Eigenart dieses Verfahrens ist noch hervorzuheben, daß bei Reinaluminium und Legierungen der Gattung Al-Mg mit Gleichstrom von 10–15 V weiße Schichten, beim Arbeiten mit Wechselstrom von 8–15 V hingegen leicht gelbliche Schichten erhalten werden.

Da die reinen Wechselstromschichten verhältnismäßig schwach ausfallen, empfiehlt es sich, die Oxydation in 2 Stufen durchzuführen, und zwar hier zuerst mit Gleichstrom und dann zur Nachtönung mit Wechselstrom.

**f) Bengough-Chromsäure-Verfahren (BK-Verfahren).** Dieses Oxydationsbad erfordert Badspannungen bis zu 50 V. Das BK-Verfahren umfaßt den modifizierten Arbeitsprozeß, also nicht den ursprünglichen, von BENGOUGH vorgeschlagenen, bei dem die Badspannung während der ersten 15 Minuten allmählich von 0 auf 40 V gesteigert und auf dieser Höhe zirka 35 Minuten lang gehalten werden mußte, um schließlich noch 5 Minuten lang auf 50 V gebracht zu werden. Beim BK-Verfahren wird die Ware bei nahezu gleichbleibender Spannung von 30–40 V und einer Badtemperatur von 35° in einer 10proz. Chromsäurelösung (schwefelsäurefrei!) 60 min lang oxydiert. Die Stromdichte beträgt anfangs etwa 1 $A/dm^2$ und geht dann erheblich zurück. Zur Aufnahme des Elektrolyten eignen sich Steinzeug- und Eisenbehälter. Die Anwendung dieses Verfahrens erstreckt sich in Deutschland weniger auf Korrosionsschutzzwecke, sondern nur auf einige Sondergebiete, wo Wert auf das perlgraue Aussehen der Oberfläche gelegt wird.

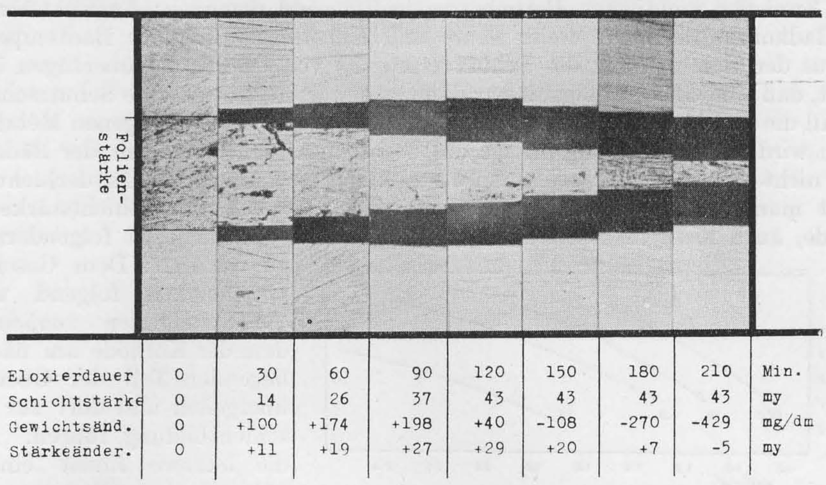
## IV. Eigenschaften der elektrolytisch erzeugten Oxydschichten.

### 1. Das Schichtwachstum.

An dieser Stelle muß auf zwei wesentliche Erscheinungen zurückgegriffen werden, über die schon auf S. 989, 994 berichtet wurde: die Gewichtszunahme beim Oxydieren und die Wachstumsrichtung. Es konnte an Hand der graphischen Darstellung (Abb. 520) gezeigt werden, daß in allen Fällen die als Anode eingehängte Ware eine geringe Gewichtszunahme erfährt. Rein theoretisch wäre dies ja auch zu erwarten, da das Aluminium in sein Oxyd umgewandelt wird und dieses mehr Raum in Anspruch nimmt. Stellt man nun an den gleichen Elektroden, die für die Versuche zur Ermittlung der Gewichtszunahme benutzt wurden, Dickenmessungen an, so zeigt sich allgemein bei allen Legierungen eine Zunahme der Gesamtstärke, die mit der Oxydationsdauer fortschreitet. Legt man Ausschnitte von mikroskopischen Querschnittsaufnahmen nebeneinander, so ergibt sich, wie aus Abb. 528 zu erkennen, daß nicht nur die Schichtstärke und der Gesamtquerschnitt des Materials zunehmen, sondern zugleich auch das Hineinwachsen der Oxydschicht unter Materialabtragung stetig weitergeht. Serienversuche an verschiedenen Legierungen zeigten den in Abb. 529 und 530 veranschaulichten Verlauf des Oxydschichtwachstums und der Dickenzunahme. Es ist besonders zu vermerken, daß innerhalb der für Korrosionsschutzzwecke üblichen Oxydationszeiten (30–40 Minuten) die Schichtstärke proportional zur aufgewendeten Ampere-Minutenzahl ansteigt.

Für den Betrieb genügt daher die Angabe der Oxydationszeit unter der Voraussetzung, daß stets mit gleicher Stromdichte, z. B. 1,5 $A/dm^2$, im GS-Bad gearbeitet wird. Es ist jedoch in der Praxis zu berücksichtigen, daß die Zusammensetzung der Oxydationsbäder auf die Dauer nicht konstant bleibt. Infolgedessen ändert sich auch ihr Leitvermögen, das seinerseits außerdem in erheblichem Maße auch von der Badtemperatur abhängig ist. Die Vorausberechnung der erforderlichen Stromstärke für eine bestimmte Badbeschickung aus der Formel: Gesamtoberfläche ($dm^2$) $\times$ Stromdichte ($A/dm^2$) ist fernerhin bei unregelmäßig geformten Gegenständen kaum möglich.

Rein-Aluminium-Folien 0,12 mm stark nach dem
GS-Verfahren eloxiert, 20° C, 1,6 A/dm²




| Eloxierdauer | 0 | 30 | 60 | 90 | 120 | 150 | 180 | 210 | Min. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Schichtstärke | 0 | 14 | 26 | 37 | 43 | 43 | 43 | 43 | my |
| Gewichtsänd. | 0 | +100 | +174 | +198 | +40 | -108 | -270 | -429 | mg/dm |
| Stärkeänder. | 0 | +11 | +19 | +27 | +29 | +20 | +7 | -5 | my |

Abb. 528.

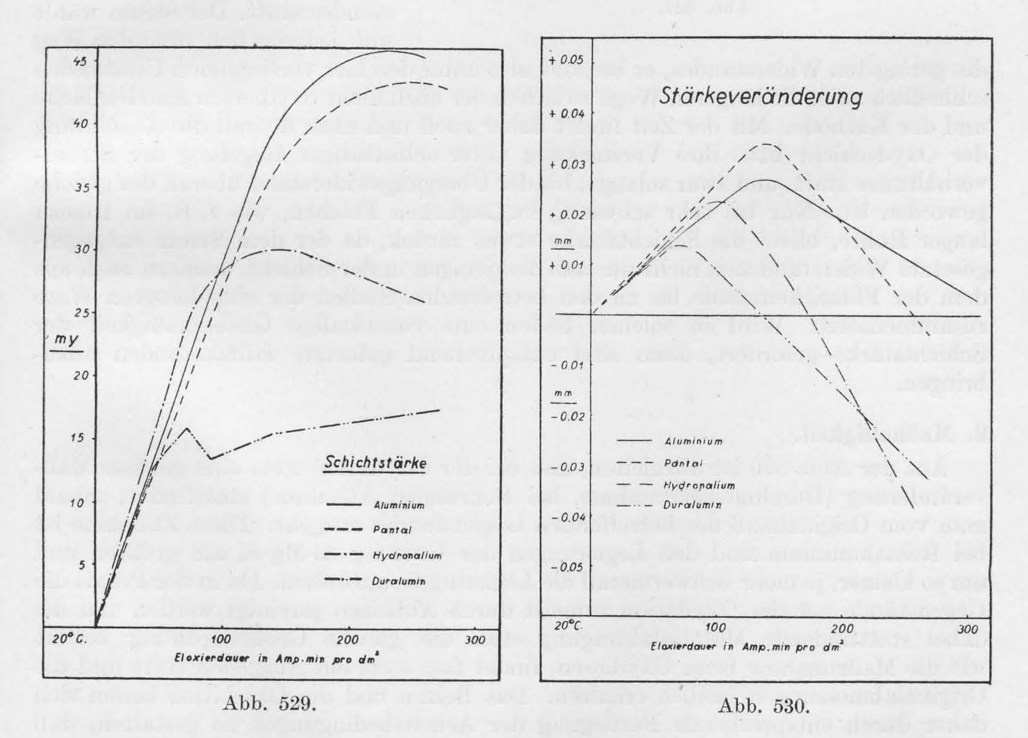



Abb. 529.

Abb. 530.

Durch Beobachtung in großen Betrieben wurde gefunden, daß ohne weiteres ein Arbeiten nach der Badspannung zulässig ist, wenn man zuvor ein Blech der gleichen Legierung bei genau ermittelter Stromstärke ins Bad einhängt und die zur Erzielung der vorgeschriebenen Stromdichte notwendige „Arbeitsbadspannung“ ermittelt. Unter diesen Bedingungen wird also auch der Faktor Badtemperatur

mit berücksichtigt. Wie groß der Einfluß der Badtemperatur auf die Stromaufnahme bei verschiedenen Badspannungen ist, geht aus der Abb. 531 deutlich hervor. Zwei der wichtigsten Betriebsvorschriften sind demnach: Aufrechterhaltung der Badkonzentration an freier Säure und Konstanthaltung der Badtemperatur.

Aus der Beschreibung des Schutzvermögens von Oberflächenüberzügen ist bekannt, daß eine Gleichmäßigkeit nur dann zu erwarten ist, wenn die Schutzschichten überall die gleiche Stärke aufweisen. Bei den galvanisch aufgetragenen Metallüberzügen wird diese Forderung infolge des begrenzten Streuvermögens der Bäder oftmals nicht erfüllt. Untersucht man die elektrolytisch erzeugten Oxydschichten, so findet man bei frei zugängigen Gegenständen fast keinerlei Schichtstärkeunterschiede, auch nicht an Spitzen und Kanten. Diese Tatsache ist folgendermaßen zu erklären: Dem Gesetz der Leitfähigkeit folgend werden die Stromlinien zunächst an dem der Kathode am nächsten liegenden Teil der Oberfläche übergehen und dort zur Deckschichtbildung führen. Durch die letztere findet eine Erhöhung des Übergangswiderstandes statt. Der Strom wählt nun bekanntlich stets den Weg des geringsten Widerstandes, er benutzt also unter den hier vorliegenden Umständen schließlich auch die längeren Wege zwischen der noch nicht oxydierten Anodenfläche und der Kathode. Mit der Zeit findet daher nach und nach überall die Ausbildung der Oxydschicht bzw. ihre Verstärkung unter selbsttätiger Regelung der Stromverhältnisse statt, und zwar solange, bis der Übergangswiderstand überall der gleiche geworden ist. Nur bei sehr schwierig zugänglichen Flächen, wie z. B. im Innern langer Rohre, bleibt die Schichtstärke etwas zurück, da der dem Strom entgegengesetzte Widerstand sich nicht nur aus demjenigen in der Schicht, sondern auch aus dem der Flüssigkeitssäule bis zu den betreffenden Stellen der eingehängten Ware zusammensetzt. Wird in solchen Fällen eine vollständige Gleichmäßigkeit der Schichtstärke gefordert, dann sind entsprechend geformte Hilfskathoden anzubringen.

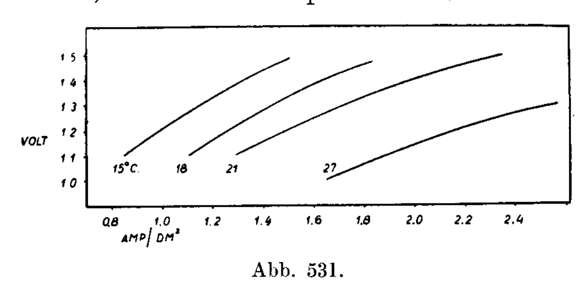


Abb. 531.

## 2. Maßhaltigkeit.

Aus der Abb. 530 ist abzuleiten, daß bei der Oxydation stets eine gewisse Maßveränderung (Durchmesserzunahme, bei Bohrungen Abnahme) stattfindet, sobald man vom Originalmaß des betreffenden Gegenstandes ausgeht. Diese Zunahme ist bei Reinaluminium und den Legierungen der Gattung Al-Mg-Si am größten und um so kleiner, je mehr Schwermetall die Legierungen aufweisen. Da in der Praxis die Gegenstände vor der Oxydation zumeist durch Abbeizen gereinigt werden und die dabei stattfindende Materialabtragung etwa die gleiche Größenordnung besitzt wie die Maßzunahme beim Oxydieren, findet fast stets ein Ausgleich statt und die Originalabmessungen bleiben erhalten. Das Beizen und die Oxydation lassen sich daher durch entsprechende Festlegung der Arbeitsbedingungen so gestalten, daß praktisch keine Maßveränderung zum Schluß auftritt. Werden die Teile jedoch elektrolytisch entfettet, dann kann die durch das Oxydieren bedingte Maßzunahme auf Grund der festliegenden Arbeitsbedingungen im voraus bestimmt werden. Durch Auswertung der bei den geschilderten Versuchen gewonnenen Ergebnisse über Gewichtszunahme, Dickenabnahme des Aluminiums und Stärke der ge-

wonnenen Oxydschicht ließ sich das Raumgewicht von 3 errechnen. Die Werte schwanken aber je nach der zur Oxydation benutzten Verfahrensvariante, der Legierungsart und den übrigen Eloxierungsbedingungen, insbesondere der Oxydationsdauer. Beispielsweise ergaben sich folgende Werte:

| Eloxierungsdauer in Minuten | Aluminium mit organische Zusätze | Aluminium ohne organische Zusätze | Duralumin mit organische Zusätze | Duralumin ohne organische Zusätze |
|---|---|---|---|---|
| 20 | 2,64 | 2,57 | 2,40 | 2,23 |
| 30 | 2,56 | 2,47 | 2,28 | 2,05 |
| 45 | 2,54 | 2,43 | 2,06 | 1,76 |

Hieraus ist abzuleiten, daß die auf schwermetallhaltigen Legierungen erzeugten Schichten eine größere Porosität aufweisen müssen, wie dies auch leicht mit anderen Mitteln nachgewiesen werden kann. Diesem Raumgewicht ist das spezifische Gewicht des $\gamma$-Aluminiumoxydes gegenüberzustellen, das nach W. BILTZ, A. LEMKE und K. MEISEL[1]) 3,42 beträgt, für $\alpha$-$Al_2O_3$ hingegen 3,99.

### 3. Begrenzung des Dickenwachstums durch Rücklösung.

Verfolgt man den in Abb. 529 veranschaulichten Verlauf der Kurve über die Abhängigkeit der Schichtstärke der entstehenden Oxydschichten von der Ampere-Minutenzahl, so zeigt sich nach einem anfänglich fast proportionalen Anstieg plötzlich ein Umbiegen der Kurve. Die Schichten wachsen nach einer gewissen Zeit zunächst wesentlich langsamer, bis das Wachstum schließlich ganz aufhört und die Schicht gar in der Stärke wieder abnimmt.

Die Ursache für diese eigentümliche Erscheinung wurde darin gefunden, daß das gebildete Oxyd in den benutzten Badsäuren löslich ist. Außerdem wurde festgestellt, daß die „Stromausbeute" für die Oxydschichtenbildung in starkem Maße von den Oxydationsbedingungen abhängig ist. Der Rest des Stromes entfällt auf Sauerstoffentwicklung und die Bildung von Aluminiumsalzen. Die Einwirkung des Elektrolyten auf die Schicht zeigt sich nach gewisser Zeit rein äußerlich in einer Auflockerung der Außenschicht. Betrachtet man übermäßig lange oxydierte Teile, so weisen sie einen mehr oder weniger starken, mehligen Belag auf, der sich abwischen läßt. Hieraus ist zunächst zu entnehmen, daß es eine maximale Einhängungsdauer gibt, über die hinaus die Oxydation nicht ausgedehnt werden kann, ohne daß die Außenseite der Schicht wieder verschlechtert wird.

Dieses Maximum fällt nun ungefähr mit den aus Abb. 529, 530 ersichtlichen Knickpunkten der Kurven für die einzelnen Aluminiumlegierungen zusammen. Am längsten kann die Oxydationszeit bei Reinaluminium und den Legierungen der Gattung Al-Mg-Si ausgedehnt werden. Eine weitere starke Beeinflussung erfährt dieses Maximum bei jedem Material durch die Badtemperatur und die Badzusammensetzung. Je höher die erstere, desto stärker wird der rein chemische Angriff der Badsäure auf die Oxydschichten. Gewisse Badzusätze vermögen andererseits das Rücklösungsvermögen stark zurückzudrängen, so daß mit ihrer Hilfe weit stärkere Schichten zu erzielen sind.

Der Oxalsäureelektrolyt besitzt infolge der niederen Konzentration ein geringeres Rücklösungsvermögen als das GS-Bad, weshalb auch in diesen Bädern bei sorgfältig überwachter Stromstärke Schichten von mehreren Zehntel Millimetern Dicke hergestellt werden können, während bei GS-Bädern unter günstigen Be-

[1]) Z. anorg. allg. Chem. 186 (1930) S. 378; GMELIN: Aluminium B, S. 82.

dingungen zunächst nur Schichten von maximal 0,07 mm Stärke zu erreichen sind. Die Dicke der WX-Schichten liegt stets erheblich unter diesen Werten.

An dieser Stelle sei noch auf eine besonders eigentümliche Erscheinung, nämlich die Schichtabsprengung während der Oxydation, hingewiesen. Sie ist sehr oft bei lang ausgedehnten Oxydationszeiten und hohen Badspannungen in Oxalsäurebädern zu beobachten, tritt aber allem Anschein nach auch in GS-Bädern auf, wie aus dem eigentümlichen Verlauf der Schichtstärkekurve bei Dural geschlossen werden kann. Nach einer solchen Absprengung, die also zunächst eine wesentliche Schichtstärkeverminderung herbeiführt, setzt dann neues Schichtwachstum ein. Unter bestimmten Arbeitsbedingungen können sich Schichtneubildung und Rücklösung die Waage halten, so daß die Oxydschicht ohne weitere Dickenzunahme nach dem Kern des Materials vorgetragen wird, bis schließlich nur noch eine „Seele" übrig bleibt und die sich dort begegnenden Schichten auseinanderbrechen (Abb. 532).

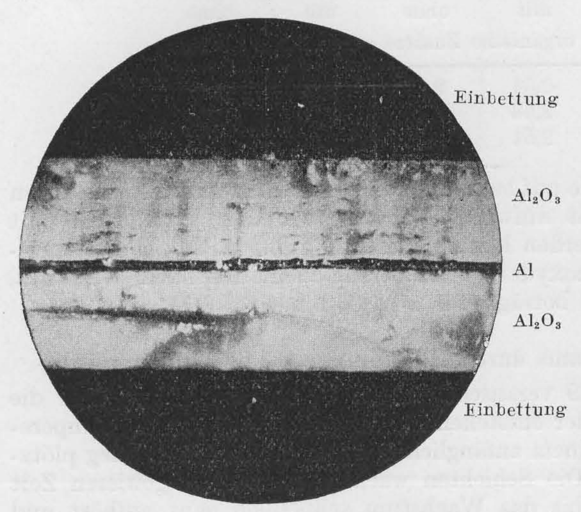


Abb. 532. Durchoxydierte Aluminiumfolie, freistehend, seitlich beleuchtet.

## 4. Eigenfärbung und Gleichmäßigkeit der Aluminiumoxyd-Schichten.

**a) Einfluß der mechanischen Vorbearbeitung der Werkstücksoberfläche.** Unter mechanischer Vorbearbeitung soll nur der Arbeitsgang verstanden werden, der mit der Formgebung direkt nichts zu tun hat. Im Anschluß an die im Kapitel über das Schleifen und Polieren des Aluminiums besprochenen Einzelheiten erscheint es am Platze, noch auf einige besonders wichtige Punkte hinzuweisen, die im Falle der Galvanisierung weniger beachtet werden müssen.

Die Bearbeitung nur zu schleifender Aluminiumoberflächen kann in der beschriebenen Weise und mit denselben Hilfsmitteln vorgenommen werden. Zum Schluß muß die Oberfläche jedoch einen äußerst feinen Mattschliff erhalten, andernfalls sich tiefe Schleifspuren nach der Oxydation infolge Lichtbrechungserscheinungen durch Dunkelfärbung der Oberfläche nachteilig auswirken.

Sofern die Aluminiumteile im Anschluß an das Vorschleifen poliert werden sollen, empfiehlt sich die Einschaltung eines kurzen Abbeizens in alkalischen Laugen, damit in der Oberfläche keine Schleifmaterialien sitzen bleiben. Zum Hochglanzpolieren dürfen nur weiße Polierpasten verwendet werden. Benutzt man die vielfach bevorzugten Polierrot- oder Chromgrünpasten, so zeigen die oxydierten Aluminiumflächen stets einen roten bzw. grünen Anflug, ein Zeichen dafür, daß sich die Poliermaterialien — obgleich dem Auge unsichtbar — in der Aluminiumoberfläche festgesetzt haben. In solchen Fällen hilft nur kräftiges Abbeizen und neues Polieren. Auf die gelegentlich auftretenden weißlichen Wolken als Folge zu hoher Erhitzung beim Polieren wurde schon im Abschnitt über die elektrolytische Glänzung hingewiesen, ferner auch auf die Graufärbung, hervorgerufen durch eine Sandstrahlmattierung.

Sobald die Oberflächen von Blechen mattgebürstet werden sollen, ist darauf zu achten, daß das Bürsten in einem Zuge über die ganze Fläche durchgeführt wird; andernfalls gibt jedes Absetzen zu Schattierungen infolge Überlappung der

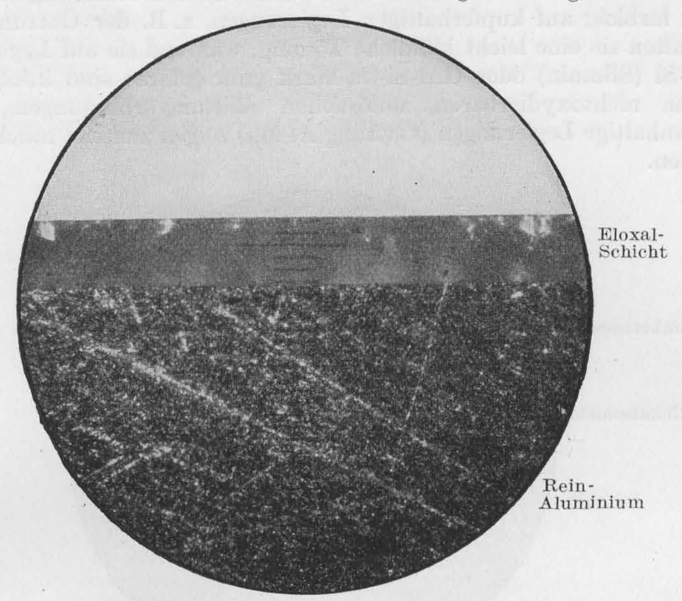



Abb. 533. Oxydschicht auf Reinaluminium. Seitliche Beleuchtung, freistehend.

Bürstenstriche Anlaß. Mattierte Oberflächen zeigen allgemein nach der Oxydation weit weniger Metallglanz als polierte Flächen[1]).

**b) Eigenfärbung der Oxydschichten.** Die Eigenfärbung der Oxydschichten auf den einzelnen Legierungen tritt uns am deutlichsten dann entgegen, wenn die betreffenden Teile im vorpolierten Zustand oxydiert werden, obgleich die GS- und WX-Schichten praktisch glasartig durchscheinend sind (Abb. 533, 534). Die Eigenfärbung muß demnach auf geringe Mengen eingelagerter Fremdstoffe zurückzuführen sein. Sehr dünne Oxydschichten zeigen Interferenzfarben, so daß man hieran in vielen Fällen fehlerhafte Oxydationen erkennen und sie ausschalten kann. Die wirkliche Eigenfärbung der Oxydschichten ist abhängig von der Schichtstärke, der Eigenart der

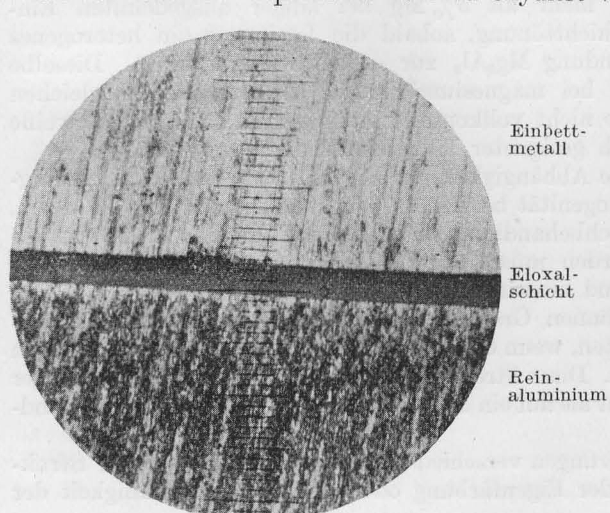



Abb. 534. Oxydschicht auf Reinaluminium. Vertikale Beleuchtung.

[1]) A. v. ZEERLEDER u. E. ZURBRÜGG: Aluminium 19 (1937) S. 366/71.

Legierung und des Elektrolyten und schließlich auch von den Oxydationsbedingungen.

GS-Schichten sind auf Reinaluminium und schwermetallfreien, siliciumarmen Legierungen farblos; auf kupferhaltigen Legierungen, z. B. der Gattung Al-Cu-Mg (Dural), erhalten sie eine leicht bläuliche Tönung, während sie auf Legierungen der Gattung Al-Si (Silumin) oder GAl-Si-Cu stark grau gefärbt sind infolge der Einlagerung von nichtoxydierbaren, unlöslichen Siliciumverbindungen (Abb. 535). Stark manganhaltige Legierungen (Gattung Al-Mn) zeigen zumeist milchig getrübte Oxydschichten.

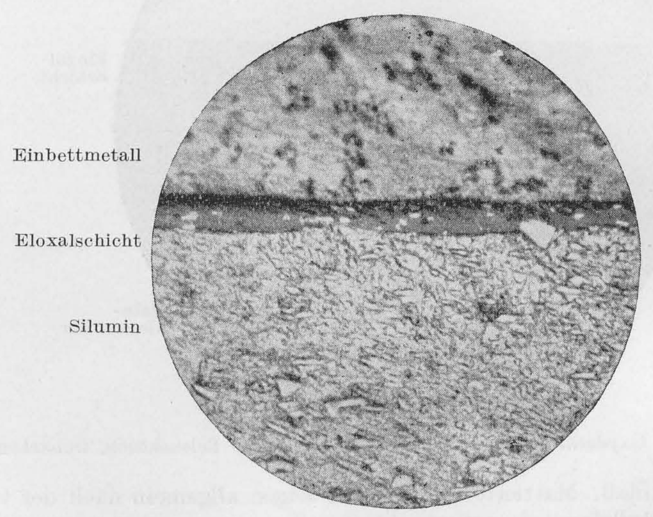



Abb. 535. Oxydschicht auf Silumin. Vertikale Beleuchtung.

Bei manganhaltigen Legierungen der Gattung Al-Mg finden wir vor allem bei den Legierungstypen mit mehr als 5% Mg bei länger ausgedehnten Einhängezeiten eine hellgraue Schichttönung, sobald die Legierung ein heterogenes Gefüge besitzt und die Verbindung $Mg_2Al_3$ zur Ausscheidung gelangt. Dieselbe Erscheinung tritt gelegentlich bei magnesiumärmeren Legierungen der gleichen Gattung auf, wenn das Gefüge nicht vollkommen homogen ist. Fehlerfreie weiße Schichten lassen sich erst nach geeigneter Wärmebehandlung erzielen.

Wesentlich deutlicher ist die Abhängigkeit der Eigenfärbung oder Gleichmäßigkeit im Aussehen von der Homogenität bei den Legierungen der Gattung Al-Mg-Si, die stets durch thermische Nachbehandlung und Abschreckung in einen „eloxierfähigen" Zustand versetzt werden müssen, andernfalls sich Ausscheidungen der Zusammensetzung $Mg_2Si$ störend auswirken[1]).

Beim Handelsaluminium können Graufärbungen der Oxydschichten oder auffällige Streifenbildungen auftreten, wenn die an sich geringen Siliciumbeimengungen in graphitischer Form vorliegen. Diese Streifen- oder Fleckenbildungen sind weniger auf Einlagerungen in der Schicht als auf ein Sichtbarwerden der Struktur des Grundmaterials zurückzuführen.

In gleicher Weise, wie Legierungen verschiedener Zusammensetzung oder Struktur sich in einer Abweichung der Eigenfärbung oder einer Ungleichmäßigkeit der

---

[1]) H. Fischer: Z. Metallkde. 29 (1937) S. 319/22; F. Keller u. G. W. Wilcox: Metals & Alloys 10 (1939) S. 187/95.

Oxydschichten kenntlich machen, sind auch Materialveränderungen infolge Verdichtung durch mechanische Bearbeitung wie Hämmern, Bohren und Schneiden oder gar Schweißen fast in allen Fällen nach der Eloxierung zu erkennen. Schweißstellen zeichnen sich auch bei sauberster Ausführung trotz nachträglicher Bearbeitung durch Schlichten und Polieren durch ein Mattwerden der Oberfläche und vor allem durch eine Hofbildung um die Schweißstellen ab, soweit das Material ausgeglüht worden ist. Eine thermische Zwischenbehandlung vor der Oxydation würde wohl in manchen Fällen zu einem Ausgleich in der Struktur führen, ist jedoch nur dort möglich, wo kein besonderer Wert auf Erhaltung der Walzhärte gelegt wird.

Während also bei Walzlegierungen das Gefüge nach der elektrolytischen Oxydation infolge der Feinheit und Gleichmäßigkeit der Kristalle nur selten in Er-

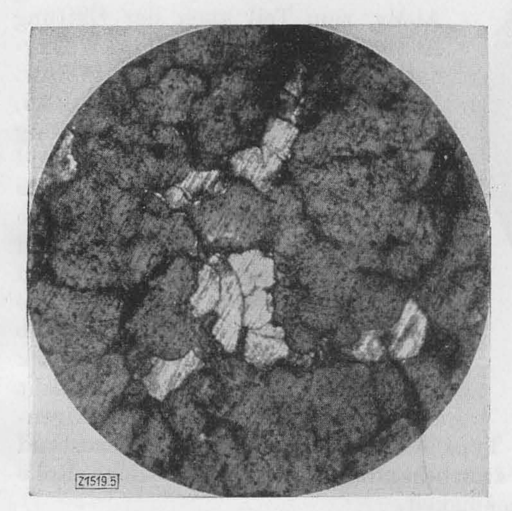



Abb. 536. V = 75; Wiedergabe davon 9/10. (Aus Z. VDI 78 (1934) S. 1499.)

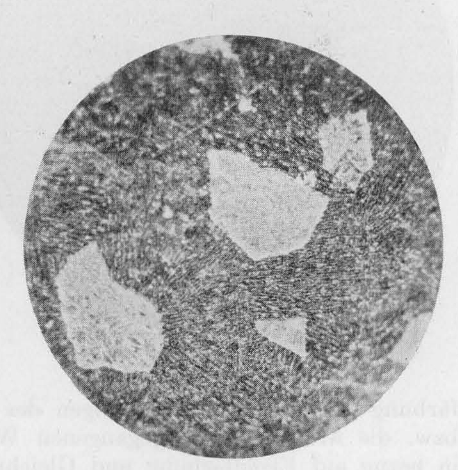


Abb. 537.

scheinung tritt, ist es bei Aluminiumgußteilen auch bei sauberster Vorpolierung nie möglich, das Sichtbarwerden der Struktur zu verhindern. Je länger die Oxydationszeiten und je höhere Stromdichten dabei angewandt werden, desto deutlicher die Abzeichnung. Infolgedessen muß man darauf achten, daß z. B. für Baubeschlagteile und andere Gegenstände, die dekorativ wirken sollen, zur Anfertigung nur Gußlegierungen benutzt werden, die ein möglichst feinkörniges Gefüge besitzen (z. B. die Legierung G. 54). Hydronaliumguß zeigt sehr leicht nach der Oxydation ein „Eisblumenmuster". Kokillenguß ist im allgemeinen feinkörniger als Sandguß. Stark siliciumhaltige Legierungen weisen fast stets Nester mit gesteigertem Siliciumgehalt auf, die sich nicht oder kaum oxydieren lassen und besonders bei einer nachfolgenden Schwarzfärbung weiß verbleiben (Abb. 536).

Wesentlich ist in allen Fällen, daß die Gießbedingungen stets genauestens befolgt und die Schmelzen gut geklärt werden[1]). Überhitzungen können auch bei sonst vorzüglich geeigneten Legierungen grob kristalline Einlagerungen entstehen lassen (Abb. 537).

---

[1]) H. Röhrig: Gießerei 25 (1938) S. 190/3.

Aus allen diesen Beispielen geht hervor, daß die einzelnen Legierungsbestandteile ein verschiedenes Verhalten bei der Oxydation zeigen. Nähere Untersuchungen hierüber stellten z. B. P. BRENNER und H. U. v. VOGEL[1]), H. RÖHRIG und E. KÄPERNICK[2]) und KELLER und Mitarbeiter[3]) an, auf die jedoch an dieser Stelle nur hingewiesen werden kann.

Es wurde gefunden, daß die sich ausbildenden Oxydschichten in beträchtlichem Maße voneinander abweichen. Einschlüsse von Fremdmetallflittern (F), wie sie gelegentlich in Gußteilen oder auch in gezogenem Material aufzufinden sind, werden selbstverständlich vom Strom herausgelöst und hinterlassen Poren in der Oberfläche (Abb. 538).

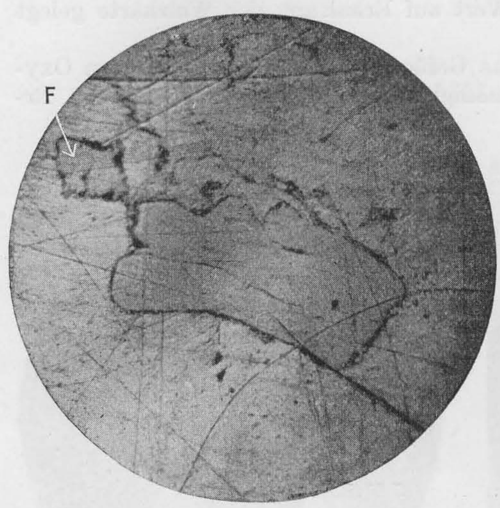


Abb. 538.

WX-Schichten auf Reinaluminium und Legierungen der Gattung Al-Mg, zum Teil auch der Gattung Al-Mg-Si zeigen je nach der Oxydationsdauer und Stromdichte bzw. Badspannung eine ganze Farbskala, die des öfteren als Naturtonfärbung bezeichnet wird. Schwächere und mit niedrigen Spannungen erzeugte Schichten haben eine nickelähnliche Färbung. Spannungserhöhung und Schichtstärkesteigerung führt zu einer Farbvertiefung über die Farbe von Alpaka, Messing und Goldgelb bis zu Bronzetönen. Bei den stark siliciumhaltigen Legierungen herrscht allerdings wieder die graue Eigenfärbung vor, bei den Legierungen des Typs Al-Mg-Si spielt der Gefügezustand bzw. die Art der vorausgegangenen Wärmebehandlung eine beträchtliche Rolle in bezug auf Eigenfärbung und Gleichmäßigkeit.

GX-Schichten sind je nach der Badtemperatur während der Erzeugung gelblich bis weiß, auf kupferhaltigem Material leicht bläulich, auf siluminhaltigem fahl grau.

WX-GX-Schichten werden in ihrer Eigenfärbung durch die zuerst erzeugten WX-Schichten bestimmt. Durch die Nachoxydation mit Gleichstrom findet fast keine Veränderung des Farbtons statt. Es ist deshalb möglich, die schwach gelblichen WX-Schichten ohne Farbbeeinflussung durch Gleichstromoxydation zu verstärken. Eine längere Ausdehnung der WX-Behandlung würde die Farbe in gelb oder bronze umwandeln.

BK-Schichten sind im Gegensatz zu den GS- oder GX-Schichten stets mehr oder weniger grau gefärbt und unter gewissen Arbeitsbedingungen opak undurchsichtig. Beim Arbeiten mit Wechselstrom nehmen sie zuweilen eine schwarze Färbung an.

Ungleichmäßigkeiten im Werkstoffgefüge infolge ungeeigneter oder fehlender Wärmebehandlung, abweichender Legierungszusammensetzung oder irgendwelcher Fremdeinschlüsse wirken sich bei allen vorgenannten Oxydationsverfahren in der gleichen Richtung aus, so daß aus dem Aussehen der oxydierten Flächen in gewissem

[1]) Aluminium 19 (1937) S. 696/9.
[2]) Metallwirtsch. 17 (1938) S. 665/8.
[3]) F. KELLER, G. W. WILCOX, M. TOSTERUD u. C. J. SLUNDER: Metals & Alloys 10 (1939) S. 219/35.

Umfange zugleich auch Rückschlüsse auf den Materialzustand gezogen werden können. Man hat deshalb bereits die Oberflächenoxydation als Werkstoffprüfung zur Abzeichnung von Materialrissen, Mikrolunkern und dergleichen herangezogen.

### 5. Härte und Verschleißfestigkeit.

Die außergewöhnlich hohe Härte der Mehrzahl der vorstehend angeführten Eloxalschichten war bestimmend für die Ausnutzung des Verfahrens für viele rein technische Zwecke. Die meisten Prüfungen erstreckten sich allerdings bisher auf Vergleiche der Verschleißwiderstandsfähigkeit[1]), da diese leichter zu bestimmen ist und größtenteils von der Härte abhängen wird. Die Ritzhärteprüfung birgt infolge der Durchsichtigkeit der Schichten Schwierigkeiten in sich. Die Härte der widerstandsfähigsten Eloxalschichten ist etwa derjenigen von natürlichem Quarz oder Korund gleichzusetzen, da Schmirgelpapier nicht angreift. H. HANEMANN und E. O. BERNHARDT[2]) zeigten, daß sich mit dem neuen Mikrohärteprüfer der Firma CARL ZEISS, Jena auch ohne weiteres die Vickershärte messen läßt. Sie betrug auf Hy 25 250–420 kg/mm², je nach der Art der Herstellung und Nachbehandlung. Außerdem konnten auch Härte-Unterschiede in den einzelnen Schichtzonen nachgewiesen werden.

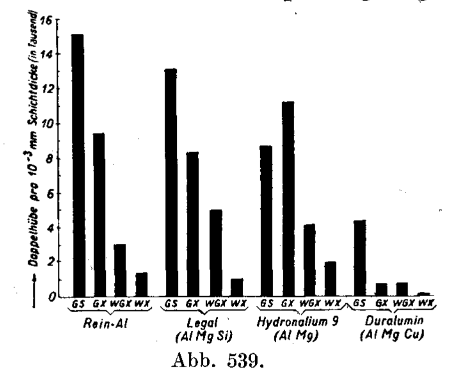


Abb. 539.

Abb. 539 gibt eine graphische Darstellung wieder aus einem Aufsatz von H. FISCHER[3]). Die eingetragenen Werte für die spezifische Verschleißhärte geben Aufschluß über den Einfluß der Legierungszusammensetzung und der verschiedenen in der Technik eingeführten Verfahrensvarianten. Die höchsten Werte finden wir bei Reinaluminium nach der GS-Eloxierung, während die WX-Schichten bei allen Legierungen die kleinste spezifische Verschleißfestigkeit aufweisen.

Auf einzelnen Hydronaliumlegierungen, z. B. Hy 7, übersteigt die Härte der GX-Schichten ausnahmsweise diejenige der GS-Schichten. Steigender Schwermetallgehalt, z. B. an Kupfer, führt zu einer beträchtlichen Senkung der Härte, desgleichen ein hoher Gehalt an Silicium. Aus dem Vorerwähnten ist zu entnehmen, daß allgemein gültige Gesetzmäßigkeiten über den Einfluß der Legierungszusammensetzung oder des Oxydationsverfahrens sich zunächst noch nicht aufstellen lassen, da es bei den einzelnen Legierungsgattungen immer einige Sonderfälle gibt, bei denen die aus der Mehrzahl der Versuche abgeleiteten Verschiebungen nicht ganz zutreffen. Es konnte jedoch ermittelt werden, daß das GS-Verfahren in der Regel unter den wirtschaftlichsten Bedingungen die härtesten Schichten liefert.

Ein beträchtlicher Rückgang der Schichthärte bzw. der Verschleißbeständigkeit ist beim Übergang vom Walzmaterial auf Gußteile festzustellen. Am stärksten ist die Abnahme bei Gußlegierungen mit hohem Schwermetallgehalt. Die verschiedenen Härtegrade der Oxydschichten lassen sich vorteilhaft bei solchen Apparaturen ausnutzen, wo einzelne Konstruktionselemente in Leichtmetallgehäusen oder -lagern gleiten. Eine Härtung des Grundmaterials findet allerdings durch die Oxydation nicht statt. Da die Oxydschichten im allgemeinen nur 0,02–0,03 mm stark sind,

[1]) Siehe Kapitel „Niederschlagsprüfung" im Teil II E.
[2]) Z. Metallkde. 32 (1940) S. 35/8.
[3]) Aluminium 19 (1937) S. 358/66; Z. Metallkde. 29 (1937) S. 320.

können sie ihre Härte nur gegen gleitende Beanspruchung (Reibung) geltend machen. Bei Druckbelastung durch Spitzen oder Kanten senkrecht zur Grundfläche würde das weichere Grundmaterial nachgeben. Von den zahlreichen sich aus der Härte der Aluminiumoxydschichten in Verbindung mit ihrer Imprägnierfähigkeit ergebenden technischen Vorteilen ist ganz besonders hervorzuheben die Verhinderung des Festfressens von Gewinden. Im nachfolgenden seien noch einige Werte angeführt, die eine Gegenüberstellung der Ritzhärte von Oberflächenschutzschichten galvanischer Niederschläge oder von anderen Werkstoffen im Vergleich zur Eloxalschicht bringen.

| Geprüfter Stoff | Ritzbreite bei 3 g Belastung des Diamanten<br>Teilstriche |
|---|---|
| Chrom | 10 |
| Glas | 15 |
| Eloxal | 12–18 |
| Nickel | 25 |
| Kupfer | 45 |
| Silber | 60 |
| Cadmium | 90 |

E. HERRMANN[1]) berichtete bereits im Jahre 1933 über die mit der Rücklösung der Schichten in Zusammenhang stehende Erscheinung, daß die Härte der Oxydschichten nach dem Grundmaterial hin ganz erheblich zunimmt. Bei seinen Versuchen fand er, daß der Abnutzungswiderstand von einer Schichtdicke von zirka 0,01 mm an sehr rasch steigt. Andererseits werden die Schichten nach Überschreitung der maximal zulässigen Einhängezeit außen so locker, daß sie ihren Zusammenhang verlieren und sich leicht ritzen lassen. Recht übersichtlich sind die von J. WALTER[2]) erhaltenen Versuchsergebnisse in graphischen Darstellungen zusammengefaßt worden, von denen eine in Abb. 540 wiedergegeben wird.

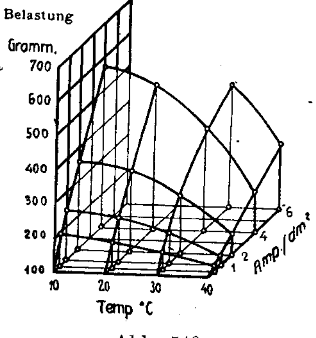


Abb. 540.

Ähnlichen Einfluß auf die Härte der Oxydschichten verursachen Verschiebungen in der Badtemperatur und der Badkonzentration. Steigende Badtemperaturen, die bekanntlich die Rücklösung beschleunigen, führen zu einer rasch zunehmenden Härteverminderung. In gleicher Weise wirken z. B. beim GS-Verfahren zu hohe Konzentrationen an Schwefelsäure, ein Moment, das zur Festlegung auf mittlere Konzentration Anlaß gab. In gewissen Fällen kann man dem Einfluß der hohen Badtemperatur und Konzentration durch eine Heraufsetzung der Stromdichte begegnen.

Nachfolgende Tabelle enthält einige Zahlenbeispiele über die Auswirkung der Badtemperatur bei der GS-Eloxierung.

Aus den nachstehenden Daten ist abzuleiten, daß die Aufrechterhaltung der Badtemperatur von ganz besonderer Bedeutung ist, sobald es auf die Erzielung bestimmter Härtegrade der Oxydschichten ankommt, und daß in solchen Fällen Oxydschichtdicken von wenigstens 0,01 mm, besser aber 0,015–0,020 mm angewendet

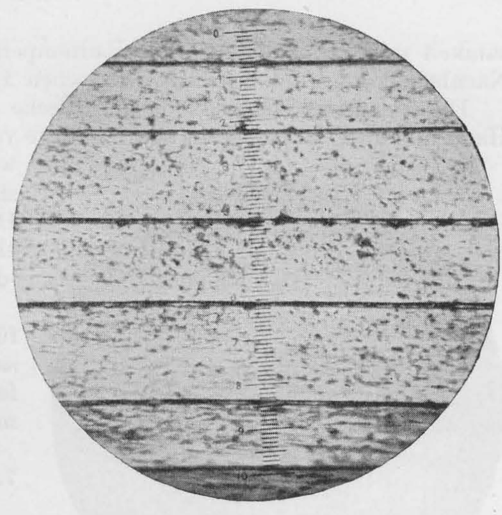
[1]) Schweiz. techn. Z. 8 (1933) S. 285/91.
[2]) Aluminium-Arch. Bd. 1 S. 51.

| Material | Spez. Verschleißfestigkeit von GS-Schichten | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 18-21° | | 25-26° | |
| Aluminium . . | 14700 | | 4500 | |
| Dural. . . . . | 4400 | | 1000 | |
| Hy 9 . . . . . | 8000 | | 2800 | |
| KSS . . . . . | 12200 | | 5500 | |
| | 16° | 18° | | 20° |
| Al-Mg-Si . . . | 26290 | 24990 | | 21950 |

werden sollten, damit die Verschleißfestigkeit richtig zur Auswirkung kommen kann. Bei dünnwandigen Aluminiumblechteilen ist des öfteren eine Stabilitätserhöhung zu beobachten. Sie könnte erklärt werden durch den Aufbau eines stützenden äußeren Gerüstes. J. D. Edwards[1]) hat ermittelt, daß auch die Walzhärte bei Reinaluminium einen gewissen Einfluß auf den Verschleißschutz der Oxydschicht ausübt.

### 6. Haftfestigkeit, Biegefähigkeit und Tiefziehfähigkeit.

Die Haftfestigkeit der Oxydschichten ist bei sachgemäß durchgeführter Oxydation durchweg ausgezeichnet, da sie mit dem Grundmaterial fest verwachsen sind und nicht, wie ein Anstrich oder ein galvanischer Fremdmetallüberzug, auf die Oberfläche aufgetragen werden. Eine Abtrennung der Oxydschichten gelingt nur durch Überführung des Aluminiums in flüchtiges Aluminiumchlorid oder durch Überführung in Amalgam. Gelegentlich tritt auch beim Übergang von der Wechselstromoxydation zur Gleichstrombehandlung oder umgekehrt eine Absprengung der zuerst gebildeten Oxydschichten ein.


Abb. 541.

Selbst bei der stärksten Biege- und Streckbeanspruchung ist niemals eine Ablösung der Schicht vom Grundmaterial zu beobachten, wenn sie auch infolge ihrer außergewöhnlichen Härte zerreißt. Beim Zurückbiegen eines solchen deformierten Bleches schließen sich die entstandenen Spalten wieder, und es bleiben nur noch die Berührungskanten im schräg einfallenden Licht zu sehen (Abb. 541 und 542). Hieraus sind für die Praxis zwei wichtige Grundlehren abzuleiten:

a) Die Oxydation soll nur nach endgültiger Formgebung erfolgen.

b) Fertig oxydierte Aluminiumteile dürfen nachträglich nicht mehr über das Maß der Dehnbarkeit der Oxydschicht deformiert werden.

Für Anwendungszwecke, bei denen eine gewisse Biegsamkeit der Oxydschichten erforderlich ist, z. B. bei Drähten und dünnen Bändern, müssen Verfahrensvarianten

[1]) Vortrag vor der International Convention of the American Electroplaters' Society, Juni 1939.

gewählt werden, die weichere Schichten liefern. Härte und Biegsamkeit können selbstverständlich niemals gleichzeitig erwartet werden; wir finden hier vollkommene Übereinstimmung mit Lackschichten oder galvanischen Überzügen. Die weicheren WX- und BK-Schichten zeigen die größere Biegsamkeit gegenüber GX- und GS-Schichten. Bei den letzteren steigt die Dehnbarkeit bzw. Biegsamkeit mit der Konzentration des Bades. Einige weitere Hilfsmittel zur Erzielung einer gewissen Bieg-

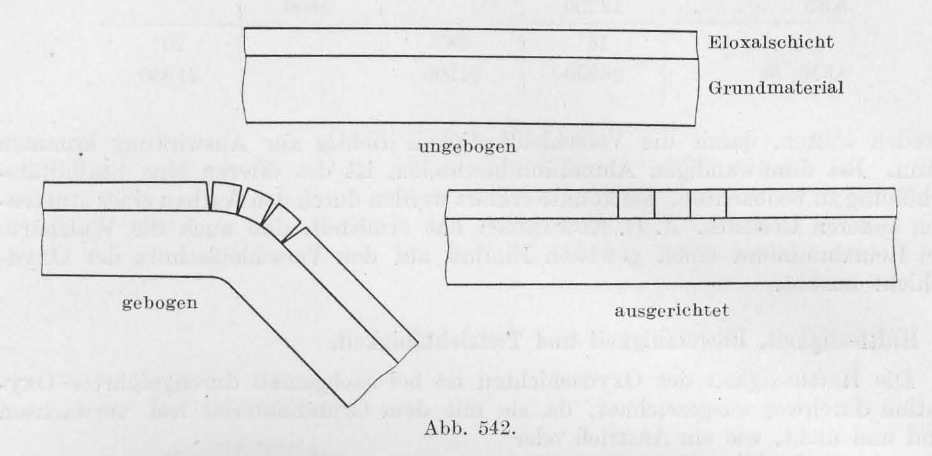



Abb. 542.

samkeit sind die Erhöhung der Badtemperatur oder der Konzentration und die Nachbehandlung mit schwach alkalischen Lösungen.

Die Tiefziehfähigkeit oxydierter Bleche geht mit der Biegefähigkeit Hand in Hand und kann in beschränktem Umfange von weichen Schichten erwartet werden, während bei härteren Schichten sofort starke Rißbildung (Abb. 543) eintritt. Dünne Oxydschichten werden noch am ehesten einer Materialbiegung bzw. -dehnung folgen können.



Abb. 543.

Hervorzuheben ist noch die besonders für die Konstrukteure wichtige Tatsache, daß durch die Oxydation Zugfestigkeit und Dehnbarkeit des Grundmaterials nicht verändert werden.

## 7. Porosität und Imprägnierbarkeit.

Erzeugung und Wachstum der Schichten gehen stets unter Umwandlung von Metall in Oxyd vor sich. Eine fortschreitende Oxydbildung ist daher nur möglich, wenn die Verbindung des Elektrolyten mit dem Metall aufrecht erhalten bleibt, die entsprechende Oxydschicht also nicht vollkommen dicht wird. Die näheren Untersuchungen ergaben, daß diese Vorbedingungen durch mikroskopisch feine Poren oder Kanäle in der Schicht erfüllt werden. Die Löslichkeit des Aluminiumoxyds im Elektrolyten sorgt ferner dafür, daß die Poren nicht zuwachsen, sondern offen bleiben. Der durch die Schichtbildung verursachte Stromrückgang in den zur Alu-

miniumoxydation gebräuchlichen Bädern besitzt bei festgelegter Badspannung meistens nur in den ersten Minuten erhebliches Ausmaß, während dann ein verhältnismäßig beträchtlicher Reststrom bestehen bleibt. Die Sperrwirkung ist also nicht hundertprozentig. In den Fällen, wo höhere Badtemperaturen oder Badkonzentrationen eine starke Rücklösung bewirken, ist die Porenweite und damit die Stromaufnahme bei bestimmten Badspannungen immer eine größere. Die Neubildung bzw. das Wachstum der Schichten erfolgt daher stets am Grunde der Poren, nicht an der Außenseite der Schicht! Th. RUMMEL[1]) errechnete bei Annahme eines kreisförmigen Querschnittes der Poren ihren Durchmesser mit etwa 0,1 $\mu$, weshalb die Poren unter dem Mikroskop auch nur bei stärkster Vergrößerung unter Benutzung besonderer Beleuchtungseffekte zu erkennen sind.

Diese feinen, bis zum Werkstoff reichenden Kanäle bleiben zunächst nach Beendigung der Oxydation unverschlossen und lassen sich vor oder nach dem Trocknen mit den verschiedenartigsten Stoffen ausfüllen. Infolge der außerordentlich feinen Verteilung erscheint dann die Oberfläche imprägniert. Angesichts des Verhaltens der Schwermetalle bei der anodischen Oxydation ist es verständlich, daß Oxydschichten auf schwermetallhaltigen Legierungen wesentlich grobporiger als auf Reinaluminium ausfallen und andererseits alle die Schichten, die mit sehr hohen Badspannungen bei relativ kleinen Stromdichten hergestellt werden müssen, wahrscheinlich eine geringere Porenzahl oder äußerste Feinheit der Poren aufweisen.

Diese Porosität und damit das Aufsaugvermögen der Schichten kann je nach den Verhältnissen Nachteile und Vorteile mit sich bringen.

Die Nachteile sind heute bei dem weit entwickelten Eloxalverfahren sehr in den Hintergrund getreten. Durch geeignete Nachbehandlungsmethoden (siehe dort) hat man eine Ausfüllung der Poren erreicht und dadurch den korrodierenden Agenzien, die ohne diese Ausfüllung stetig zum Grundmaterial gehen würden, den Weg versperrt. Hieraus ist auch abzuleiten, weshalb nicht nachbehandelte Oxydschichten nie das Höchstmaß der Schutzfähigkeit aufweisen können. Die Ausfüllung der Poren schützt auch die frisch hergestellten Oxydschichten vor dem unbeabsichtigten Eindringen von Fett, Schweiß oder Schmutz, also vor der Bildung von „Griffflecken", die das Äußere unansehnlich machen.

Die Vorteile der Aufsaugfähigkeit z. B. für Fett, Öl und verdünnte Lacklösungen sind ausgenutzt worden zur Erhöhung des Korrosionsschutzvermögens und andererseits zur Erreichung gewisser technischer Ziele. Auf die einzelnen Imprägnierungsmittel wird noch später eingegangen.

### 8. Elektrisches Isolationsvermögen und Hitzebeständigkeit.

Das elektrolytisch erzeugte Oxyd auf den Aluminiumteilen ist ein gleich guter Isolator wie das natürliche Aluminiumoxyd. Hierin liegt auch die Ursache für die verhältnismäßig hohe Oxydationsspannung, da der Strom nur durch die mit Elektrolyt angefüllten Poren der Schicht geleitet werden kann. Für die Ausnutzung der Isolationsfähigkeit besteht erklärlicherweise größtes Interesse, zumal die Oxydschichten gegenüber Lackisolation hitzebeständig sind, selbst bei Temperatursteigerungen bis zum Schmelzpunkt des Aluminiums. Wenn auch heutzutage die technische Ausnutzung der Isolationsfähigkeit noch nicht übermäßig verbreitet ist, so finden wir bereits eine Anwendung elektrolytisch oxydierter Aluminiumdrähte für die Bewicklung verschiedener Spezialmotore, in Transformatoren und vor allem in Lasthebemagneten. Ein kleineres, aber sehr interessantes Gebiet ist die Ausnutzung für Lautsprecher mit schwingenden Spulen[2]).

[1]) Z. Phys. 99 (1936) S. 518/51.

[2]) N. D. PULLEN: Metal Ind., Lond. 54 (1939) S. 327/9.

Starke Oxydschichten haben, wie zu erwarten, eine höhere Durchschlagsfestigkeit als dünne. Zwischen einer Dicke von 0,005–0,03 mm steigt die Durchschlagsfestigkeit praktisch linear an, wie nachfolgende Tabelle[1]) und das Diagramm Abb. 544[2]) zeigen.

| Schichtdicke mm | Durchschlagsspannung V | Schichtdicke mm | Durchschlagsspannung V |
|---|---|---|---|
| 0,0075 | 230 | 0,0250 | 430 |
| 0,0125 | 320 | 0,0275 | 444 |
| 0,0175 | 370 | 0,0350 | 475 |

Unter 0,005 mm sinkt die Durchschlagsfestigkeit in stärkerem Maße als die Dickenverminderung.

Die Durchschlagsspannungen werden in gewissem Umfange von der Art des Schutzfilms, seinem Wassergehalt und schließlich auch von seiner Nachbehandlung beeinflußt. Bei gleicher Stärke der verschiedenen Eloxalschichten und gleicher Nachbehandlung sind die Abweichungen gering. Nach obiger Tabelle beträgt die Durchschlagsspannung pro Millimeter Schichtstärke etwa 30 000 V. Durch die Nachbehandlung mit geeigneten Spezialölen oder Lacken läßt sie sich um ein Mehrfaches steigern. Die verhältnismäßig große Sprödigkeit der Oxydschichten bringt für die Verwertung als Isolationsschicht einen nicht zu unterschätzenden Nachteil, sobald oxydierte Drähte noch zu Spulen gewickelt werden sollen. Deshalb sind zu kleine Biegungsradien (unter dem Zehnfachen des Drahtdurchmessers) und hohe Windungsspannungen unbedingt zu vermeiden. Nur bei Gegenständen mit starrer Form fallen diese Nachteile nicht ins Gewicht. Hier kann man die dicksten und härtesten Oxydschichten wählen, die gleichzeitig auch eine hohe Durchschlagsfestigkeit aufweisen. Die höchsten Isolationswerte liefert das oxydierte Reinaluminium, während bei Legierungen Schwermetall- und hoher Siliciumgehalt die Durchschlagsfestigkeit erheblich herabsetzen. Die Dielektrizitätskonstante der Aluminiumoxydschichten wurde von A. GÜNTHERSCHULZE[3]) und anderen zu etwa 7,45 bestimmt.

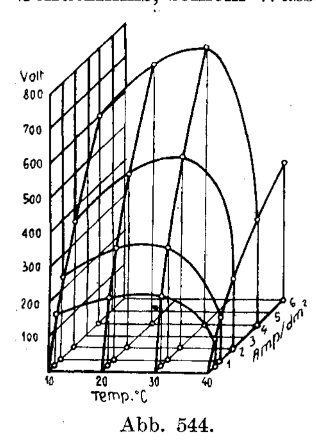


Abb. 544.

Auf die Hitzebeständigkeit der Schichten wurde schon im Abschnitt über ihre chemische Natur hingewiesen. Es konnte an Hand von Röntgenuntersuchungen nachgewiesen werden, daß die Kristallstruktur des Oxyds sich selbst bei einer Erhitzung auf 450° nicht ändert. Trotz allem muß im Falle der Ausnutzung für Isolationszwecke berücksichtigt werden, daß die Schicht bei Erhitzung über 150° Risse erhält, durch die die Durchschlagsfestigkeit beeinträchtigt werden kann. Die Rißbildung ist hierbei jedoch eine Folge der verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten von Metall und Oxydschicht. Bei sehr harten WX- und GX-Schichten kann die Rißbildung unter Umständen schon bei längerem Auskochen in Wasser auftreten. Auch bei den in sehr kalten GS-Bädern erzeugten GS-Schichten genügt oft ein ganz geringes Biegen dünner Bleche, um ein Reißen der Schichten herbeizuführen.

[1]) E. HERRMANN: Schweiz. techn. Z. 8 (1933) S. 285/91.
[2]) J. WALTER: Aluminium-Arch. Bd. 1 S. 51.
[3]) A. GÜNTHERSCHULZE u. H. BETZ: Z. Phys. 73 (1931/2) S. 580/5.

Die Durchschlagsfestigkeit beträgt bei WX-eloxierten Drähten von 0,8–1 mm Durchmesser bei gleichzeitiger Temperaturbeanspruchung bis zu 200° etwa 120–180 V, nach Bakelitimprägnierung bei guter Biegefähigkeit 250–500 V.

Die für verschiedene Schichtstärken ermittelten Werte der Durchschlagsspannung schwanken beträchtlich. Für die Praxis sind verständlicherweise nur die Mindestwerte maßgebend. Außerdem ergibt sich bei der Durchführung der Messungen eine Abhängigkeit von der Gestalt der Prüfelektrode (Halbkugelelektrode, Nadelelektrode oder Folienbelag).

### 9. Das Wärmestrahlungsvermögen.

Diese Eigenschaft der Oxydschichten wurde insbesondere von R. HASE[1]) eingehend untersucht. Er fand, daß das Wärmestrahlungsvermögen des Aluminiums nur etwa $^1/_{10}$ desjenigen des schwarzen Körpers beträgt, während oxydierte Aluminiumflächen ein etwa sechsmal so großes Emissionsvermögen im Gebiet der Wellenlänge von 3,8–6 mμ zeigen. Bei 6 mμ ist die Emission von dicken Schichten erheblich größer als bei dünnen Schichten. Diese Sondereigenschaft der Oxydschichten in Verbindung mit der guten Wärmeleitfähigkeit des Aluminiums selbst führte zur vorteilhaften Ausnutzung bei Wärmegeräten und Wärmeaustauschapparaten.

### 10. Korrosionsbeständigkeit.

Die überragende Ausnutzung der elektrolytisch erzeugten Oxydschichten als Korrosionsschutz gründet sich auf die chemische Beständigkeit gegenüber einer großen Reihe von Stoffen. Auch nach sechs- und mehrmonatiger Einwirkungsdauer

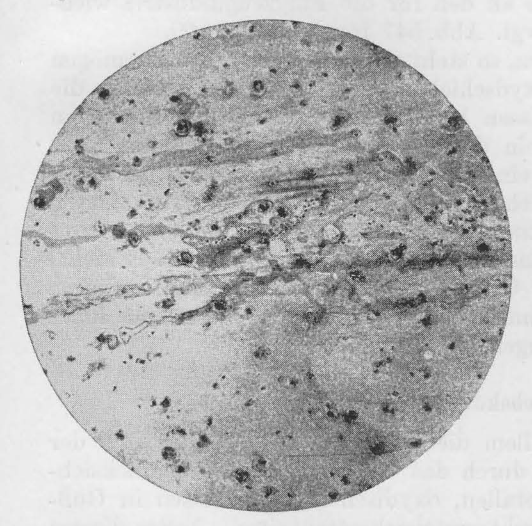


Abb. 545. Korrosion an ungeschütztem Dural nach 3 Tagen Salzsprühprobe.

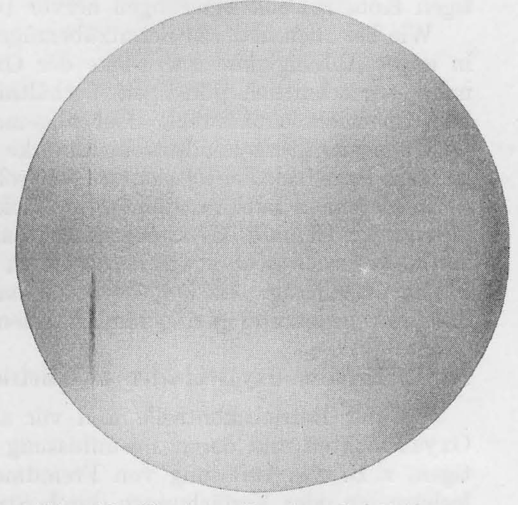


Abb. 546. Eloxiertes Dural nach 140 Tagen Salzsprühprobe.

blieben die im Wechseltauchgerät[2]) oder im Salzsprühapparat untersuchten, nach dem Eloxalverfahren oxydierten Proben unversehrt, während ungeschützte Musterstücke schon nach kurzer Zeit angegriffen wurden (Abb. 545, 546). Voraussetzung

[1]) Z. techn. Phys. 13 (1932) S. 145/55.

[2]) Siehe Kapitel „Niederschlagsprüfung" im Teil II E.

ist allerdings eine zweckentsprechende Nachbehandlung zur Abdichtung der im vorausgehenden beschriebenen Poren in der Schicht. Der Ausdruck „eloxiert“ als Kennzeichnung des Oberflächenschutzes umfaßt daher stets die eigentliche Oxydation und untrennbar davon auch die Nachbehandlung zwecks Porendichtung. Die Feststellung größerer unverschlossener Poren nach erfolgter Nachbehandlung kann nach der sogenannten DUFFEK-Methode[1]) erfolgen, wobei an porösen Stellen durch Elektrophorese Farbstoffkörperchen abgeschieden werden.

Die Beständigkeit erstreckt sich nicht nur auf die erwähnten Natriumchloridlösungen, sondern auch auf eine große Anzahl anderer Salzlösungen und organischer Stoffe, wie z. B. Meerwasser, Ammoniumnitrat, Ammonsulfat, Kaliumnitrat, Chromate, Fettsäuren, Karbolsäure, Milchsäure, Schwefeldioxyd, Rauchgase, photographische Entwicklungs- und Fixierbäder, Fruchtsäfte, Weine u. a. m. Auch hier wieder zeigen die Oxydschichten auf Reinaluminium und den schwermetallfreien, siliciumarmen Legierungen die größte Widerstandsfähigkeit.

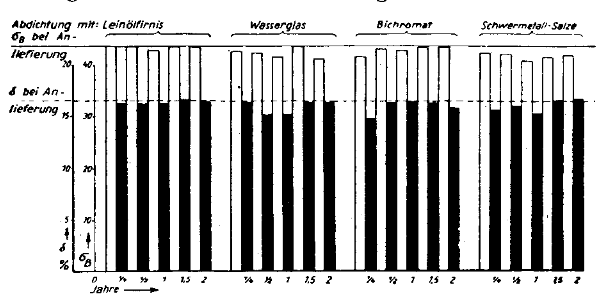



Abb. 547. Zugfestigkeit ($\sigma_B$) und Bruchdehnung ($\delta$) bei Schwefelsäure-Gleichstrom-Schichten auf Duralumin während einer zweijährigen Korrosionsprüfung im Wechseltauchgerät.

Besonders deutlich geht die Schutzfähigkeit der Oxydschichten aus den Ergebnissen der Zerreiß- und Dehnungsproben an den für die Flugzeugindustrie wichtigen Konstruktionslegierungen hervor (vgl. Abb. 547 für Duralumin)[2]).

Wie bei allen anderen Schutzüberzügen, so steht auch hier das Schutzvermögen in enger Abhängigkeit zur Dicke der Oxydschicht. Infolgedessen haben sich die unter wirtschaftlich günstigen Verhältnissen herstellbaren starken GS-Schichten für Korrosionsschutzzwecke fast allgemein durchgesetzt. Bei schwermetallfreien Legierungen gilt als Mindestschichtstärke eine solche von zirka 10 $\mu$, bei den kupferhaltigen Konstruktionslegierungen eine solche von 12–15 $\mu$. Wenn die Oxydschichten noch mit einem Lackanstrich (nicht Lackimprägnierung) versehen und wegen ihrer besonderen Eignung als Lackgrundlage ausgenutzt werden, kann man die Schichtstärke eventuell noch etwas herabsetzen. Grundierungslackanstriche sind in diesen Fällen überflüssig. Als Folge der vollkommenen Adhäsion an der Oberfläche kann man mit bedeutend geringeren Lackmengen auskommen.

## 11. Fehlerhafte Oxydschichten und Betriebskontrolle.

Bei der Betriebskontrolle sind vor allem die geschilderten Eigenschaften der Oxydschichten und deren Beeinflussung durch das Grundmaterial zu berücksichtigen, z. B. die Auflösung von Fremdmetallen, oxydischen Einschlüssen in Gußlegierungen oder Verfärbungen durch Strukturungleichmäßigkeiten. Außer diesem Herauslösen von Fremdstoffen können aber auch bei anscheinend einwandfreiem Grundmaterial sogenannte Anfressungen auftreten. Sie sind vornehmlich in den mit Gleichstrom arbeitenden Oxalsäurebädern zu beobachten. Bei den hohen Badspannungen genügen schon geringe Materialverunreinigungen, die während der GS-Eloxierung ohne merkliche Störungen herausgelöst werden, um übermäßig hohe

[1]) V. DUFFEK: Z. Metallkde. 30 (1938) S. 265/7.
[2]) A. JENNY: Elektrolytische Oxydation des Aluminiums (SV.) S. 158.

Stromdichten auf diese Stellen zu konzentrieren. Elektrolyterhitzung und Verdampfung, Funkenbildungen und schließlich starke Materialanfressungen, die mit großer Geschwindigkeit fortschreiten, sind die Folge (Abb. 548, 549). Diese Überhitzungen können aber auch eine Folge zu geringer Badbewegung sein, weshalb sie gelegentlich auch bei stark abgearbeiteten Bädern und ungeeigneter Einhängungsweise, z. B. von Hohlteilen mit der Öffnung nach unten, in GS-Bädern auftreten können.

Soweit das Grundgefüge für die Ungleichmäßigkeiten der Oxydschichten ausschlaggebend ist, kann eine Zurückweisung wegen fehlerhafter Ausführung naturgemäß nicht erfolgen. Unsaubere Bäder, Öleintritt aus der Preßluftleitung und Angriffe vor der Schichtabdichtung geben jedoch deutlich davon abweichende Fleckenbildungen. Zu schwache Schichten als Folge mangelhafter Kontaktgebung oder zu kurzer Einhängezeiten lassen sich rein äußerlich an Irisfarben, lockeren Ablagerungen oder schlechter Einfärbbarkeit erkennen.

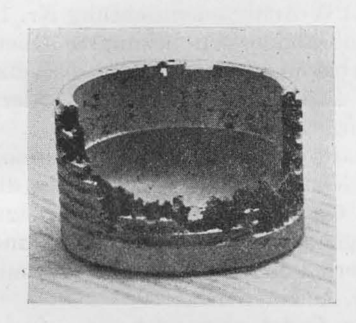


Abb. 548. Anfressungen infolge schlechter Materialbeschaffenheit.

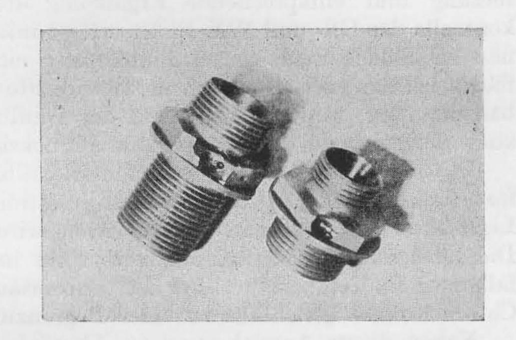


Abb. 549. Anfressungserscheinungen infolge falscher Stromverhältnisse in Oxalsäure-Bädern.

Weit verbreitet ist die Schichtkontrolle durch Prüfung der Durchschlagsfestigkeit, da die Durchschlagsspannung größtenteils proportional zur Schichtstärke ansteigt. Stichproben zur Bestimmung der Schichtstärke können nach den später beschriebenen Methoden durchgeführt werden.

Starke Graufärbungen der Oxydschicht bei Legierungen der Gattung Al-Mg deuten zuweilen auf eine zu hohe Stromdichte während der Oxydation hin, die auch gelegentlich bei Gußlegierungen anderer Zusammensetzung zu einem Mattwerden der Oberfläche oder einem starken Angriff auf das Gefüge Anlaß gibt.

## 12. Beständigkeit der Bäder.

Bei der Beschreibung der Bildungsweise der Oxydschichten wurde darauf hingewiesen, daß dieser stets eine Auflösung des Metalls vorausgeht oder zumindest parallel läuft. Außerdem ist das Rücklösungsvermögen der Elektrolyte auf die bereits gebildete Oxydschicht zu berücksichtigen. Es wird also das betreffende Aluminiumsalz entstehen und sich dauernd im Bade unter Bindung eines Teils der freien Säure anreichern. Ein Sinken der Konzentration des Bades an freier Säure hat zunächst eine Abnahme der Leitfähigkeit des Bades zur Folge. Wird die Arbeitsbadspannung beibehalten, so ergeben sich zwangsläufig niedrigere Stromdichten und auch geringere Schichtstärken und damit eine Verschlechterung des Korrosionsschutzes bzw. der Anfärbbarkeit.

Während die Schwefelsäure selbst durch den Strom nicht verändert wird, unterliegt die Oxalsäure sowohl der kathodischen Reduktion zu Glyoxal oder Glycolsäure bzw. weiteren Reduktionsprodukten, als auch der anodischen Oxydation zu Kohlensäure. Die Chromsäure erfährt an der Anode keine Veränderung, wird jedoch an der Kathode in beträchtlichem Umfange reduziert.

Bei allen drei Säuren findet also ein Verbrauch durch Neutralisation, bei Chromsäure und Oxalsäure außerdem noch durch Oxydations- bzw. Reduktionsvorgänge statt. Zusätzliche Verluste entstehen stets durch das Herausschleppen von Elektrolyt während des Arbeitens. Grundbedingung für gleichmäßig einwandfreie Qualität der Oxydschichten ist daher eine dauernde Überwachung der Badzusammensetzung und entsprechende Ergänzung der verbrauchten Badsäure. Die Badkontrolle der GS- und WX-Bäder erfolgt mit der LPW-Analyseneinrichtung Nr. 16 und schließlich auch durch Einhängung einer Probeanode von bekannter Oberfläche bei der vorgeschriebenen Stromdichte und Ablesen der zugehörigen Arbeitsbadspannung, wodurch nicht nur der Einfluß der Badzusammensetzung, sondern auch derjenige der Badtemperatur Berücksichtigung findet.

Die Regenerierung der einzelnen Eloxalbäder kann nun aber nicht unbegrenzt fortgesetzt werden, da bei Erreichung bestimmter Gehalte an Aluminiumsalzen die Löslichkeit der letzteren überschritten wird und ein Auskristallisieren einsetzt. Die Löslichkeit der Aluminiumsalze sinkt mit steigender Säurekonzentration und fallender Badtemperatur. Bei den Chromsäurebädern führt die Anreicherung mit Chromchromat gleichfalls zu einer Begrenzung der Ausnutzbarkeit.

Neben dieser Anreicherung an Aluminiumsalzen findet aber auch eine solche an Kupfer, Magnesium und Siliciumverbindungen statt. Das Kupfer scheidet sich größtenteils an den Kathoden wieder aus und kann von diesen durch Abbeizen entfernt werden. Das Silicium bleibt hingegen in der Badlösung suspendiert und führt zu bräunlichen Trübungen, die sich kaum filtrieren lassen. Eine Entfernung ist nach einem Absitzenlassen über Nacht zum Teil durch Dekantieren, d. h. Abhebern der klaren überstehenden Badflüssigkeit, möglich. Die Siliciumverbindungen können bei starkem Überhandnehmen unter Umständen die Ausbildung heller Schichten völlig verhindern, wie auch das Auftreten von Anfressungen auf solche Verunreinigungen zurückgeführt wird. Fett und Öl (z. B. vom Luftkompressor) sind unbedingt aus dem Bade fernzuhalten, da sie Flecken- und Wolkenbildungen in den Schichten veranlassen.

Von den aus dem Leitungswasser herrührenden Verunreinigungen zeigen besonders Chloride nachteilige Wirkungen, weil sie die Ausbildung der Oxydschicht stören und bei großen Mengen völlig unterbinden können, so daß dann unter der Einwirkung des Stromes nur ein starker Angriff auf die als Anode eingehängte Ware stattfindet. In den Oxalsäurebädern liegt das Maximum des gerade noch zulässigen Chloridgehaltes bei 20–40 mg/l, weshalb diese Bäder stets mit destilliertem Wasser oder ölfreiem Kondenswasser angesetzt werden müssen. In den Schwefelsäurebädern tritt eine schädliche Wirkung erst bei einem Chloridgehalt von etwa 3 g/l auf, so daß hier die Benutzung von Leitungswasser zum Ansetzen der Bäder ohne weiteres zulässig ist.

## V. Färbung der Eloxalschichten.

Die für das Wachstum so wichtige Porosität der elektrolytisch hergestellten Oxydschichten befähigt sie zur Aufnahme von färbenden und abdichtenden Stoffen. Diese Anfärbbarkeit eröffnet dem Aluminium eine ganze Reihe von Anwendungsgebieten, da bekanntlich Aluminium nicht wie z. B. Kupfer und Messing selbst gefärbt werden kann, weil seine Salze fast vollkommen farblos sind.

**1. Färbung mit organischen Farbstoffen.**

Zur direkten Einfärbung eignen sich wasser-, öl- oder fettlösliche organische Farbstoffe der Alizarinreihe. Diese Farbstofflösungen dringen in die Poren der Schicht ein und bilden dort mit dem Aluminiumoxyd oder basischem Aluminiumsalz, ähnlich wie bei der gebeizten Textilfaser, schwerlösliche Farblacke. Farbstoffe, die diese Fähigkeit nicht besitzen oder durch den schwach sauren Charakter der Schicht beeinflußt werden, sind im allgemeinen nicht geeignet. Sie würden entweder verändert oder nachträglich wieder durch Wasser herausgelöst werden. Außer dieser Wasserechtheit muß der Farbstoff naturgemäß eine entsprechend große Lichtbeständigkeit besitzen. Beide Eigenschaften lassen sich unter dem Begriff Wetterbeständigkeit zusammenfassen und werden, wie die Untersuchungen lehrten, nur von einer verhältnismäßig beschränkten Anzahl von Farbstoffen gewährleistet.

Die Farbintensität ist einesteils abhängig von der Konzentration der Färbebäder, andererseits in überwiegendem Maße von der Stärke der Oxydschichten und ihrem Porositätsgrad. Schwache und kalte Farblösungen erfordern längere Färbezeiten als starke und angewärmte Lösungen. Sehr dünne Schichten lassen sich nicht kräftig ausfärben, da das Aufsaugvermögen pro Flächeneinheit von der Porenzahl und Porentiefe abhängig ist. Die Farbintensität steigert sich daher bei zunehmender Schichtstärke ähnlich wie beim Aufeinanderlegen gefärbter Gläser. Struktursonderheiten und Eigenfärbungen werden im allgemeinen nur durch die Schwarzfärbung verdeckt, während sie bei allen anderen Farben sichtbar bleiben bzw. zu Mischfärbungen Anlaß geben.

Bestimmte Farbnuancen lassen sich in gemischten Lösungen aus mehreren Grundfarbstoffen oder durch stufenweises Ausfärben in mehreren verschiedenen Farbstofflösungen erzielen, so daß die ausnutzbare Farbskala nahezu unbegrenzt ist.

Infolge der restlosen Eindringung in die Oxydschicht besitzen die erzeugten Färbungen im Gegensatz zu den bekannten Metallfärbungen auf Kupfer, Messing und ähnlichen Metallen die gleiche Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Abnutzung wie die harte Oxydschicht. Die Metallfärbungen lassen sich allerdings durch Bimsen oder Anätzen abschattieren, was bei den gefärbten Oxydschichten auf Aluminium leider nicht möglich ist. Hierin liegen für einzelne Anwendungsgebiete gewisse Einschränkungen. Auf die Möglichkeit einer partiellen Einfärbung wird noch besonders eingegangen.

Voraussetzung für einwandfreie Einfärbbarkeit ist das Vorhandensein einer gleichmäßigen, fehlerfreien, gut ausgebildeten Oxydschicht. Verschmutzungen der frisch hergestellten Schicht, z. B. durch Anfassen oder durch Spülen in unsauberem Wasser, stellenweises Trockenwerden oder längeres Verweilen in säure- oder alkalihaltigem Spülwasser führen zu Fleckenbildungen oder zu einer vollständigen Verhinderung der Farbstoffaufnahme. Diese ist dann auch selten durch irgendeine Zwischenbehandlung wiederherzustellen. Fehler zeigen sich sehr oft auch durch Zurückbleiben von Polierrückständen oder Badresten in Poren oder Fugen, die durch Überlappung oder Umbördelungen zustande kommen und nicht restlos ausgewaschen werden können. Ungelöste Farbstoffpartikelchen, die sich beim Eintauchen in das Färbebad auf der Oberfläche der Gegenstände ansetzen, werden zu punktförmigen Flecken Anlaß geben. Ähnliche Regeln gelten auch für die nachfolgend beschriebenen Einfärbungen mit Körperfarben oder Pigmenten.

**2. Färbung mit anorganischen Farbstoffpigmenten.**

Es handelt sich hier vielfach um solche Stoffe, die auch bei der Fabrikation sogenannter Pigmentlacke Verwendung finden, nur daß man dort die feingemahlenen

farbigen Stoffe mit dem Lack vermischt, während man sie im vorliegenden Falle erst in der Aluminiumoxydschicht erzeugen muß. Ihre Korngröße wäre auch bei noch so feiner Mahlung immer noch zu groß, als daß sie in die Schichtporen eindringen könnten. Zumindest würden sie am Eingang der Poren sitzen bleiben und damit keine sichere mechanische Verankerung erhalten. Als färbende Verbindungen kommen praktisch vor allem die Oxyde und Sulfide von Nickel, Kobalt, Mangan und Eisen in Betracht, die eine Farbskala von hellbronze über goldgelb und dunkelbraun bis zum tiefen Schwarz liefern. Das Bariumsulfat wird gelegentlich zur Einlagerung als weißes Pigment benutzt. Besonders die mit Eisenverbindungen nach DRP. 671074[1]) hergestellte Goldfärbung zeichnet sich durch große Wetterbeständigkeit aus.

Die meisten gefärbten Verbindungen entstehen beim Zusammentreffen von Metallsalzlösungen mit gelösten Oxydationsmitteln, z. B. Permanganat, oder mit Alkalisulfidlösungen (vgl. DRP. 622585 und 622821[2])). Zur Durchführung tränkt man zunächst die frische, gut gespülte Eloxalschicht mit der Metallsalzlösung und führt dann nach kurzem Spülen den Gegenstand in die zweite Lösung über. Es bildet sich teils in kalten Lösungen, teils bei Anwendung angewärmter „Färbebäder" die gewünschte, schwerlösliche Substanz. Sofern die Farbtiefe noch nicht genügt, läßt sich der Prozeß mehrmals wiederholen. Die Konzentration der einzelnen Lösungen und andererseits auch die Spüldauer vor dem Übergang von einer Lösung zur anderen muß so gewählt werden, daß kein „Überschlagen" oder zu rasches Ausfallen der schwerlöslichen Farbstoffe stattfindet, da die letzteren sich sonst an der Oberfläche der Schicht absetzen und von dort ohne weiteres wieder weggewischt werden können.

Die Färbung mit anorganischen Stoffen ist, wie ersichtlich, wesentlich umständlicher als diejenige mit den löslichen organischen Farbstoffen, ferner erfordert sie auch größere praktische Erfahrung. Der äußere Charakter der braunen und schwarzen Färbungen entspricht allerdings weit mehr den beliebten Metallfärbungen auf Kupfer und Messing, zumal durch die Einlagerung der Pigmente die Durchsichtigkeit der Schicht größtenteils verschwindet. Durch den Einbau des weißen Bariumpigmentes gelangt man meistens nur bis zu einem perlmutterartigen Aussehen mit schwachem Mattglanz. Kurz erwähnt seien noch neu entwickelte Verfahren zur elektrolytischen Färbung von GS-Schichten, wonach sich gleichfalls braune Farbtönungen und ein tiefes, licht- und hitzebeständiges Schwarz erzielen lassen.

### 3. Opakfärbungen.

Für manche Anwendungsgebiete ist der glasartige Charakter der mit organischen Farbstoffen gefärbten, im GS- oder WX-Bad hergestellten Oxydschichten nicht erwünscht. Bei der Besprechung der Chromsäureschichten wurde schon darauf hingewiesen, daß sie zumeist undurchsichtig und hellgrau gefärbt sind. Bei ihrer Nachbehandlung mit organischen Farbstofflösungen ergeben sich allgemein etwas stumpfere Färbungen, sogenannte Opakfärbungen. Nachteilig für die allgemeine Ausnutzung in der Metallwarenindustrie ist lediglich die verhältnismäßig geringe Beständigkeit dieses Oxydationsbades.

Ein zweiter Weg zur Herstellung von Opakfärbungen auf normalen GS-Schichten wurde dadurch gefunden, daß man diese Schichten nach einem kombinierten Verfahren mit anorganischen Pigmenten und organischen Farbstoffen gleichzeitig ausfärbt.

---

[1]) Vom 24. 11. 1936; Siemens & Halske A.-G., Berlin.
[2]) Vom 11. 5. 1932; Aluminum Colors Inc., Indianapolis.

### 4. Stellenweise Färbungen.

Die Tatsache, daß die frisch hergestellten Schichten sehr leicht Fett und dergleichen Stoffe aufnehmen, die die Einfärbbarkeit verhindern, hat man für besondere Zwecke auszunutzen verstanden. Sollen z. B. auf eloxierte Platten oder Gegenstände Schriften, Bilder, graphische Darstellungen oder Muster übertragen, also die Schichten nur stellenweise oder in verschiedenen Tönungen eingefärbt werden, so deckt man die nicht zu färbenden oder in einer bereits vorhandenen Färbung zu erhaltenden Partien durch besondere Decklackanstriche oder durch Bedrucken ab und bringt dann den betreffenden Gegenstand in die jetzt anzuwendende Farblösung. Gegebenenfalls kann man auch die zuvor aufgebrachte Färbung an den freiliegenden Stellen vor der neuen Ausfärbung zerstören. Zum Schluß werden die Abdeckungen in geeigneten Lösungsmitteln abgewaschen. Es liegt dann z. B. die im ursprünglichen Farbton erhaltene Beschriftung in einem anders gefärbten Untergrund vor (Abbildungen 550 und 551).




Abb. 550. Eloxiertes Blech nach der Bedruckung.




Abb. 551. Dasselbe Blech nach dem Ausfärben der Eloxalschicht und Abwaschen der Druckfarbe.

Ein zweites Verfahren bedient sich der Lichtempfindlichkeit von in die Deckschicht eingelagerten Silbersalzen, die dann nach der Belichtung wie photographische Platten entwickelt und fixiert werden. Das ausgeschiedene Silber ergibt sehr beständige Ausfärbungen.

Schließlich sei noch ein drittes Verfahren erwähnt, bei dem die Bildübertragung gleichfalls auf dem Wege des Kopierens in eine zuvor hergestellte lichtempfindliche Schicht geschieht. Der durch die Belichtung unlöslich gewordene Teil der Deckschicht schützt dann die darunter liegende Eloxalschicht vor der Einfärbung.

### 5. Wetterbeständigkeit.

Hierzu gehört nicht nur die Beständigkeit gegen ein Auswaschen mit Wasser, die z. B. bei organischen Färbungen durch die Farblackbildung mit dem Aluminiumoxyd herbeigeführt wird, sondern vor allem auch diejenige gegen Rauchgase, Staub und Schmutz und nicht zuletzt gegen das Sonnenlicht. Es erwies sich als unerläßlich, daß die gefärbten Gegenstände, teils auch wegen der Gefahr der Grifffleckenbildung, noch einer besonderen Nachbehandlung unterzogen werden (vgl. hierzu den folgenden Abschnitt). Nach dieser abschließenden Bearbeitung der Oberflächen zeigen die für das Eloxalverfahren ausgebildeten Färbungen eine recht befriedigende Beständigkeit. Nur soweit die gefärbten Gegenstände im Freien dauernd Regen und Sonnenschein ausgesetzt sind, muß man einige Einschränkungen gelten lassen, obgleich bei zweckentsprechender Nachbehandlung verschiedene solcher Ausfärbungen mehrere Jahre nahezu völlig unverändert erhalten blieben. Einige noch nicht restlos erforschte Sonderheiten der nachträglich erzeugten Färbung gaben Anlaß, daß man zunächst für Architekturzwecke die nach bestimmten

Eloxalverfahrensvarianten, z. B. im WX-Bad, hergestellten Naturtonfärbungen auf den Legierungen der Gattung Al-Mg oder Al-Mg-Si und Reinaluminium bevorzugt.

## VI. Nachbehandlung der Oxydschichten.

Zu dieser Nachbehandlung gehört im Grunde genommen auch das sorgfältige Auswaschen der Schichten zur restlosen Entfernung der in den Poren verbleibenden Reste des Elektrolyten. In besonders kritischen Fällen, z. B. bei porigem Guß, genieteten Teilen oder solchen mit umgebördelten Rändern, empfiehlt sich noch eine Neutralisation durch Eintauchen in schwach alkalische Lösungen.

### 1. Nachbehandlung in heißem Wasser.

Es ist auffällig, daß die frisch hergestellten Schichten sich durch eine solche Behandlung, trotz ihrer im vorausgehenden geschilderten Hitzebeständigkeit, ändern. Sie verlieren z. B. schon nach 15 Minuten langer Erhitzung in etwa 80° heißem Wasser den größten Teil ihrer Aufsaugfähigkeit für Farben, also ihre Porosität. Korrosionsversuche zeigten diesen Einfluß ebenfalls durch höhere Beständigkeit gegen Salzlösungen an. Diese Behandlung eignet sich allerdings nur für die feinporigen Schichten auf Reinaluminium und einzelnen schwermetallfreien Legierungen. In gleicher Weise wirkt auch eine Behandlung mit Wasserdampf von zirka 5 atü. Es wird angenommen, daß bei dieser Nachbehandlungsweise eine Art Verquellung stattfindet. N. D. PULLEN[1]) wies darauf hin, daß beim Kochen von Schichten aus Oxal- und Chromsäurebädern eine Veränderung stattfindet, so daß das zuvor sehr verwaschene Röntgenspektrum nach dieser Behandlung der Schichten eine scharf ausgebildete Kristallstruktur anzeigt. Bei Schwefelsäureschichten ist hingegen kaum eine Veränderung zu erkennen. Da sehr harte Schichten aus GS- und GX-Bädern bei der Heißwasserbehandlung zur Haarrißbildung neigen, wird das Verfahren bei Forderungen besonderer Korrosionsbeständigkeit nicht angewendet.

### 2. Nachbehandlung mit Acetatlösungen (Sealingbad A).

Die für diese Zwecke ausgenutzten Lösungen[2]) enthalten Salze von schwachen Basen und schwachen Säuren, eventuell auch nur die letzteren mit Zusatz von puffernden Substanzen. Die eloxierten und gefärbten Teile werden 10–20 Minuten lang in die auf 85–95° erhitzte Lösung eingetaucht. Die hierbei entstehenden Hydrolyseprodukte scheiden sich vornehmlich in den Poren der Oxydschicht ab und führen bei Aluminium und schwermetallfreien Legierungen zu einer vollständigen Verstopfung, so daß selbst organische Farbstoffe die Schicht nicht mehr einfärben.

Weder die Schichten noch angebrachte Färbungen werden durch die Nachbehandlung verändert, wenn der vorgeschriebene $p_H$-Wert des Sealingbades regelmäßig kontrolliert und gegebenenfalls wieder eingestellt wird. Der Korrosionsschutz der nach diesem Verfahren abgedichteten Schichten genügt höchsten Anforderungen, so daß dieses Bad überall dort vorgesehen wird, wo es sich um die Abdichtung farbloser oder eingefärbter Oxydschichten handelt.

### 3. Nachbehandlung mit Bichromatlösung (Sealingbad B).

Diese Nachbehandlungsweise[3]) wird hauptsächlich bei hochbeanspruchten Duralteilen und für Silumin-Gußstücke angewendet. Es ist anzunehmen, daß hierbei in

[1]) Metal Ind., Lond. 54 (1939) S. 327/9.
[2]) Aluminum Colors Inc.: DRP. 620793 vom 28. 3. 1933.
[3]) Aluminum Colors Inc.: DRP. 633320 vom 11. 5. 1932.

erster Linie eine rein chemisch verlaufende Nachoxydation am Grunde der Poren stattfindet. Infolge des in der Schicht verbleibenden passivierend wirkenden Überschusses an Bichromat wird der Korrosionsschutz gegenüber nicht nachbehandelten Teilen ganz erheblich gesteigert. Die Poren der Oxydschichten werden jedoch, soweit es sich um solche aus schwermetallhaltigen Legierungen handelt, nicht restlos geschlossen, weshalb man für höchste Korrosionsschutzzwecke noch eine Imprägnierung mit verdünnten Lacklösungen folgen läßt.

Durch die Behandlung der Gegenstände im kochend heißen Sealingbad B erhalten die Oxydschichten eine grünlichgelbe Färbung, die gleichzeitig als Kontrolle für einwandfreie Bearbeitung herangezogen wurde. Mit organischen Farbstoffen ausgefärbte Oxydschichten können teils wegen der eintretenden gelben Verfärbung, teils wegen der zerstörenden Wirkung des Bichromats auf die Farbstoffe nicht in dieser Weise nachbehandelt werden. Besonderer Wert ist auch hier auf Vermeidung jeglicher Verunreinigung durch Säurereste aus den Oxydationsbädern zu legen.

### 4. Abdichtung mit Wasserglas.

Diese Abdichtung kommt nur für technische Anwendungsgebiete, nicht für dekorative Zwecke in Betracht, und zwar dort, wo man besondere Widerstandsfähigkeit gegen den Angriff leicht saurer Lösungen oder von Rauchgasen erwartet. Die Schichten werden zunächst mit einer Wasserglaslösung getränkt und zum Schluß die Kieselsäure in den Poren durch Umsetzung mit einer Natriumacetatlösung niedergeschlagen[1]).

### 5. Imprägnierung mit wasserabstoßenden Mitteln.

Die Aufsaugfähigkeit der frisch hergestellten Oxydschichten erstreckt sich auch auf Öle (Leinöl), Fette (Vaseline) und schließlich auch auf Wachslösungen oder -schmelzen. Bei der Handhabung ist in erster Linie darauf zu achten, daß die Oxydschichten vollständig trocken sind, andernfalls sich sofort eine Fleckenbildung einstellt. Die chemisch beständigen I. G.-Wachse werden hierbei am meisten bevorzugt, weil sie auch bei etwas erhöhten Temperaturen, z. B. bei direkter Sonnenbestrahlung, nicht schmelzen.

Wachsschmelzen liefern die sicherste Porenfüllung, besitzen jedoch den Nachteil, daß die einzutauchenden Gegenstände eine starke Erhitzung erfahren, also schwierig zu handhaben sind, und vor allem der Wachsüberschuß noch besonders entfernt werden muß.

Außer der hierdurch angestrebten Porenverdichtung bewirkt man gleichzeitig eine Erhöhung des Gleitschutzes, z. B. bei Gewinden. Ein besonders interessantes Anwendungsgebiet ist die Herstellung eloxierter Kolben für Verbrennungsmotore, auf die aber an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden kann[2]).

Leinölimprägnierung zeigte bei Gußteilen für besondere Anwendungsgebiete in der chemischen Industrie große Vorteile, wird sonst aber wenig angewendet.

### 6. Imprägnierung mit Lacklösungen.

Die Nachbehandlung mit sehr verdünnten Lacklösungen im Anschluß an die Bichromatnachbehandlung wurde bereits erwähnt. Die Oxydschichten erweisen sich aber auch als ausgezeichneter Haftgrund z. B. für sehr harte und chemisch widerstandsfähige Lackschichten, wie sie zuweilen in der Textilindustrie benötigt

[1]) Aluminum Colors Inc.: E.P. 497648 vom 22. 5. 1937.
[2]) O. SUMMA: Motorkritik 15 (1935) S. 69/73.

werden. Imprägnierungen mit Bakelitlacken führen zu einer ganz wesentlichen Erhöhung der Durchschlagsfestigkeit. Öleinsatzlacke werden von gefärbten Schichten noch so gleichmäßig aufgenommen, daß nach dem Eintrocknen die Oberfläche einen äußerst ansprechenden Mattglanz aufweist.

## VII. Kosten des Verfahrens.

Die Kosten des Eloxalverfahrens hängen in der Hauptsache vom Stromverbrauch ab. Dieser schwankt je nach der in Frage kommenden Elektrolytgattung, Stromart (Gleich- oder Wechselstrom) und Oxydationsdauer zwischen etwa 0,8 und 8 kWh je Quadratmeter behandelte Oberfläche. Die Selbstkosten bei Anwendung des Eloxalverfahrens für Korrosionsschutz und für dekorative Zwecke betragen je nach Art, Größe und Bearbeitungsweise der Gegenstände etwa 2,00 und 3,20 $RM/m^2$. Der Materialverbrauch ist äußerst gering, weil kein „Anodenmaterial“ wie bei galvanischen Veredlungsverfahren benötigt wird. Er setzt sich in der Hauptsache zusammen aus Spülverlusten, Verbrauch an Aufhängegestellen und Ergänzung der zum Entfetten, Beizen, Oxydieren, Färben und Nachbehandeln dienenden Lösungen. Für Lohnarbeiten sind andere Berechnungsnormen maßgebend, da diese Anlagen selten so wirtschaftlich arbeiten können wie Fabrikationsbetriebe.

**Lizenzen.** Das Eloxalverfahren wird auf dem Lizenzwege vergeben. Die Lizenzgebühren belaufen sich im Durchschnitt auf etwa 10% der Eloxierungskosten. Dafür erhalten die Lizenznehmer das Mitbenutzungsrecht an den Eloxalschutzrechten (über 300 im In- und Ausland), und es stehen ihnen ferner die wertvollen technischen Erfahrungen der in der Eloxalarbeitsgemeinschaft vereinigten in- und ausländischen Gruppen zur Verfügung, ebenso ein hochentwickelter laufender Kundendienst, verbunden mit Bekanntgabe aller Neuerungen und Verbesserungen.

## VIII. Anwendungsbeispiele.

1. Chemische, Nahrungsmittel- und Genußmittelindustrie: Gärbottiche, Rieselkühler, Trockentrommeln, Meß- und Mischgefäße, Thermosflaschen, Kühlschrankgehäuse, Eiswürfelschubladen, Gefrierwannen, Filterplatten, Bestandteile für Zentrifugen, Leitungsarmaturen, Ventile, Pumpengehäuse, Aufhängehaken, Laufschienen, Wiegeschalen.

2. Beschlagindustrie: Tür- und Fensterrahmen, Schaufenstereinrichtungen, Profile, Leisten, Türbeschläge und -griffe, Einfassungen, Wand-, Decken- und Heizkörperverkleidungen, Treppengeländer, Briefeinwürfe, Huthaken, Schutz-, Gitter-, Möbelbeschläge, Schilder, Buchstaben.

3. Metallwarenindustrie: Eß- und Trinkgeschirre, Feldflaschen und Becher, Frühstücksdosen, Schalen, Tablette, Kaffee- und Teesiebe, Zitronen- und Fruchtpressen, Waagschalen, Tischschaufeln, Beleuchtungskörper, Hutständer, Handtuchhalter, Kleiderhaken, Untersetzer für Flaschen, Weinkühler, Flurgarderoben, Notenständer, Stative, Aschenbecher, Seifen- und Puderdosen, Reklamegegenstände, Abzeichen, Uniformknöpfe, Bleistift- und Füllfederhalterteile, Zier- und Schmuckartikel, Verpackungsmittel, Taschenlampenteile, Zigarren- und Zigarettendosen, Picknickkoffer.

4. Maschinen- und Apparatebau: Land-, Wasser- und Luftfahrzeuge, Signaleinrichtungen, Propeller, Motorkolben- und Motorengetriebegehäuse, Handgriffe, Gepäcknetzträger, Gehäuse für Scheinwerfer, Warnungstafeln, Verkehrsschilder, Verdeckaufbauten, Entlüfter, Metallschläuche, Ventilsitze und Ventilkegel, Gehäuse für Hilfsapparate, Teile für Druckmaschinen, Textilmaschinen, Spritz-

pistolen, Webschützen, Spinnspulen, Waschmaschinenteile, Rettungsgeräte, Werkzeuge aller Art, Registrierkassengehäuse, Schaffnerzangen, Meßwerkzeuge.

5. Feinmechanik, optische Industrie, Uhrenindustrie, Instrumentenbau: Schreib-, Rechen- und Buchungsmaschinenteile, Instrumentenskalen und -zeiger, Gehäuse, Einzelteile für Photo- und Filmapparate (Filmtransportrollen, Stativrohre, Kassetten, Entwicklungsapparate), Uhrgehäuse, Pendel, Brillenetuis, Telephonteile.

6. Elektro- und Radioindustrie: Instrumentengehäuse, Einzelteile für Radioapparate, Drähte für Wicklungen, Kondensatoren, Reflektoren, Teile für Staubsauger, Heißluftduschen, Ventilatoren.

7. Ärztliche und zahnärztliche Artikel: Teile von zahnärztlichen und chirurgischen Instrumenten, Beschlagteile und Einlagen für Instrumenten- und Verbandschränke, Glieder- und Zahnprothesen, Plattfußeinlagen, Bett-Tische für Krankenhäuser, Krankentragen, Turn- und Sportgeräte usw.

## 2. Chemische Oxydation des Aluminiums.

(MBV-Verfahren.)

Das Modifizierte Bauer-Vogel-Verfahren[1], unter der Bezeichnung MBV-Verfahren bekanntgeworden, ermöglicht es, Aluminium auf rein chemischem Wege mit einem gegen viele Korrosionsangriffe sehr brauchbaren Schutzüberzug zu versehen. An Bedeutung tritt es aber hinter dem Eloxalverfahren weit zurück.

Das Verfahren ist anwendbar auf Reinaluminium und alle kupferfreien Aluminiumlegierungen. Für die Behandlung der magnesiumreichen Legierungen Hydronalium, BSS und Duranalium erfährt die verwendete Lösung zweckmäßigerweise eine geringfügige Änderung (siehe unter 2).

### 1. Eigenschaften der MBV-Schicht.

Die Schutzschicht ist hell- bis dunkelgrau (schiefergrau)[2] gefärbt und fällt, entsprechend der Oberflächenbeschaffenheit der zu überziehenden Gegenstände, matt bis hochglänzend aus. Sie ist in der Metalloberfläche fest verankert und splittert deshalb, selbst bei stärkster Deformation des Metalls durch Schlagen, Biegen oder Walzen, nicht ab. Die mechanische Widerstandsfähigkeit gegen Reibung ist jedoch gering (im Gegensatz zur Eloxalschicht); immerhin ist die Reinigung von mit MBV-Schicht versehenen Aluminiumbehältern mit scharfen Wurzelbürsten durchaus möglich. Durch nachträgliche Imprägnierung der Schutzschicht, z. B. mit Wasserglas, wird die chemische Beständigkeit und auch die Oberflächenhärte wesentlich verbessert.

Höchste Beständigkeit der MBV-Schicht ohne oder mit Imprägnierung (Wasserglas) besteht u. a. gegenüber folgenden Stoffen:

Kochsalzlösungen, Seewasser, Alkohol-Wasser-Gemischen jeder Konzentration, Benzin-Alkohol-Gemischen, vielen Spirituosen und Fruchtsäften, Bier, Schmierseife, photographischen Entwicklerlösungen, Wasserstoffsuperoxyd, Kupferkalkbrühe, Kupfervitriol, Karbidschlamm u. a. m.

---

[1] Das Verfahren wurde ausgebildet von den Vereinigten Aluminium-Werken A.-G., Erftwerk, Grevenbroich, Niederrhein. Auszug aus Blatt 7 des Informationsdienstes der Aluminium-Zentrale, Berlin W 9.

[2] Sie besteht zu rund 73% aus $Al(OH)_3$ und zu rund 25% aus $Cr(OH)_3$, Rest Alkali + Silicium.

Durch Imprägnierung der MBV-Schicht mit Hareslack (siehe weiter unten) erhöht sich die Zahl der das Aluminium nicht angreifenden Stoffe um ein Mehrfaches.

Säuren und Alkalien lösen die MBV-Schicht im allgemeinen nach kurzer Zeit ab. Dagegen sind Sodalösungen mit einem geringen Zusatz von Wasserglas unschädlich, so daß also solche zum Reinigen von MBV-geschützten Gefäßen verwendet werden können.

Infolge der großen Saugfähigkeit für Imprägnierungsmittel bildet die Schutzschicht auch eine sehr gute Grundlage für Farbanstriche und Lacküberzüge.

**2. Ausführung des MBV-Verfahrens.**

Die zu schützenden Gegenstände werden für die Dauer von wenigstens 5 Minuten in die siedende oder fast siedende (möglichst nicht unter 90° heiße) wäßrige Lösung des MBV-Salzes eingebracht; nach Aufziehen der grauen Farbe werden die Teile mit klarem Wasser gründlich gespült und zum Trocknen aufgestellt. Die MBV-Lösung kann ohne Nachteil auch längere Zeit, 1–2 Stunden, auf das Metall einwirken; die Schutzschicht wird dadurch etwas rauher, aber auch stärker, so daß sie durch nachträgliche Imprägnierung besonders günstige Eigenschaften erhält. Sofern die MBV-Schicht nur als Lackunterlage benutzt wird, soll die Eintauchdauer 10–30 Minuten betragen.

Im allgemeinen können die Aluminiumgegenstände ohne besondere Vorbereitungen der MBV-Behandlung zugänglich gemacht werden; geringfügige, lose haftende Ölfilme sind unschädlich und setzen höchstens die Ergiebigkeit des Bades etwas herab. Ist die Oberfläche jedoch mit einem aufgebrannten Ölfilm oder einer starken Oxydschicht versehen, wie es bei vergütetem Material und insbesondere ausgehärteten Legierungen der Gattung Al-Mg-Si fast immer der Fall sein dürfte, so sind diese entweder mechanisch durch Bürsten bzw. Schleifen oder chemisch durch Beizen vorher zu entfernen.

Versuche zeigten, daß durch eine MBV-Behandlung von vergüteten Proben der Gattung Al-Mg-Si keine Schutzwirkung erzielt werden kann, wenn die Oxydhaut nicht vorher entfernt wird.

Sollen magnesiumreiche Aluminiumlegierungen (Hydronalium, BSS, Duranalium) eine MBV-Schicht erhalten, so müssen der Standardlösung (60 g/l MBV-Salz) 10 g/l Ätznatron zugesetzt werden. Gleichzeitig verändert sich die vorgeschriebene Mindesttemperatur des MBV-Bades, indem schon bei 60–70° einwandfreie Schutzschichten erzielt werden.

Zur Aufnahme der Badflüssigkeit eignen sich besonders Behälter aus Eisen, roh oder emailliert, und keramischen Stoffen. Dagegen dürfen solche aus Zink, verzinktem oder verzinntem Eisen nicht verwendet werden. An den Aluminiumgegenständen angebrachte Schwermetallteile stören das Aufziehen der Schutzschicht nicht, sofern sie eine gewisse Größe nicht überschreiten, andernfalls die MBV-Schicht vor Zusammenbau mit dem Schwermetall aufzubringen ist. Schweißnähte lassen sich anstandslos schützen; zweckmäßig werden die Schweißraupen vorher mit Schmirgelpapier bearbeitet.

Soll die Innenfläche eines Aluminiumbehälters mit MBV-Schutz versehen werden, so wird der Behälter, wenn die Möglichkeit der Beheizung durch eine einzuhängende Heizschlange gegeben ist, mit klarem Wasser gefüllt, das Wasser fast bis zum Sieden erhitzt und schließlich die erforderliche Menge MBV-Salz hinzugeschüttet; das Salz löst sich leicht auf.

Wenn das Einbringen einer Heizschlange nicht möglich ist, so kann bei allerdings nicht ganz gefülltem Behälter Heißdampf direkt in die Lösung eingeblasen werden.

Besteht bei einem mit MBV-Schutz zu versehenden Behälter nur die Möglichkeit der direkten Beheizung von außen (Gas, Öl, Koks), so wird zunächst das Wasser bis fast zum Sieden erhitzt und erst dann das MBV-Salz hinzugegeben. Während in dem Fall der Erwärmung durch Heizschlange oder Einblasen von Heißdampf ohne Bedenken auch gebrauchsfertige MBV-Lösung aus einem Vorratsbehälter verwendet werden kann, weil die Lösung innerhalb weniger Minuten die erforderliche Temperatur erreicht, darf bei Außenbeheizung unter keinen Umständen ähnlich verfahren werden, da infolge der in diesem Falle nur sehr langsam von unten nach oben fortschreitenden Temperatursteigerung des Bades die Schutzschicht ungleichmäßig und unvollkommen aufziehen würde.

Selbstverständlich spielt die Geschwindigkeit der Temperatursteigerung keine Rolle, wenn die in einem Eisenbehälter aufbewahrte Lösung für die Nachbehandlung von Aluminiumgegenständen, die erst nachträglich eingebracht werden, erhitzt werden soll.

Bei Durchführung des MBV-Verfahrens ist mit einer gewissen Wasserstoffentwicklung zu rechnen und daher die gleiche Vorsicht wie beim Umgang mit Beizbädern zu beobachten. Insbesondere ist es nicht zulässig, während der Dauer der Behandlung in unmittelbarer Nähe des Badspiegels mit offenem Licht zu arbeiten. Die normale Außenbeheizung der Bäder mit Gas, Öl oder Koks kann jedoch unter der Voraussetzung, daß der Zutritt der Flamme zur Badoberfläche ausgeschlossen ist, ohne Gefahr für die Beteiligten geschehen.

Da die hochgerissenen Badnebel die Nasenschleimhäute angreifen, ist das Tragen von Schutzmasken oder besser das Anbringen einer Absaugungsanlage vorzuschreiben.

### 3. Herstellung transparenter Schutzschichten (EW-Verfahren)[1].

Fügt man der MBV-Standardlösung 0,06–0,1 g/l reines, trockenes Wasserglas zu und taucht Aluminium 10 Minuten in die 95–100° warme Lösung ein, so entsteht eine transparente Schicht hoher chemischer Beständigkeit. Anschließend werden die Teile zweckmäßig in einem gesonderten Gefäß 15 Minuten lang in siedender 2proz. Wasserglaslösung ausgekocht. Das Verfahren ist auf alle Legierungen außer auf solche mit mehr als 5% Mg anwendbar. Mit 1 Liter Lösung kann man 0,4 $m^2$ Oberfläche behandeln.

Die gleiche Wirkung wie durch Wasserglas läßt sich durch einen Zusatz von 3–3,5 g/l Natriumfluorid erreichen.

### 4. Imprägnierungs-Verfahren.

Eine weitere wesentliche Verbesserung der chemischen Eigenschaften der Schutzschicht wird dadurch erzielt, daß die mit Wasserglas imprägnierte MBV-Schicht ausgeglüht wird, am besten in einer offenen Flamme.

Hervorragende Imprägnierungsmittel sind die Präparate

Hareslack E L von H. Römmler A.-G., Spremberg,
Nachverdichtungslack Nr. 9084 von Dr. Kurt Herberts, Wuppertal,
Leuka-Emaille von Herbig-Haarhaus, Köln-Bickendorf,

wenn sie in entsprechender Verdünnung angewendet werden.

Die zu imprägnierenden Gegenstände werden in eine zimmerwarme Lacklösung 10–30 Minuten lang eingebracht und anschließend zum Lufttrocknen hingestellt

[1]) W. Helling u. H. Neunzig: Aluminium 20 (1938) S. 536/8; Vereinigte Aluminiumwerke, Lautawerk: DRP. 691903 vom 13. 7. 1937.

oder aufgehängt, Hohlkörper werden gestürzt. Die Einbrenntemperatur kann auf MBV-Grundlage meist höher gewählt werden als bei Lackierung auf walzblanken Blechen.

#### 5. Kosten des Verfahrens.

Ein Liter einer „Standard-Lösung" enthält etwa 60 g MBV-Salz. Die Lösung kann bis fast zum völligen Verbrauch der wirksamen Bestandteile wiederholt benutzt werden; 10 Liter MBV-Lösung reichen für die Oxydation von etwa 30 $m^2$ Oberfläche. Der Schutz von 1 $m^2$ Oberfläche erfordert etwa 3 Pfennige an Materialkosten.

Die Lösung kann naturgemäß auch in wesentlich stärkerer Verdünnung gebraucht werden; so gibt z. B. eine 40fach verdünnte Lösung (bezogen auf die Standard-Lösung), allerdings bei längerer Einwirkung, noch einwandfreie Überzüge.

#### 6. Anwendungsmöglichkeiten.

Aus den Eigenschaften und den geringen Kosten der MBV-Schutzschicht ergeben sich zahllose Verwendungsmöglichkeiten, z. B.: Vorrats- und Transportbehälter für destilliertes Wasser, Seewasser, Spiritus, Spirituosen, Bier, Milch, Destillationsanlagen in der Gärungsindustrie, Warmwasserbereiter, Radiatoren, Heiz- und Kühlschlangen, Gefäße für die chemische Industrie und Konservenfabriken, Leichtmetallteile auf Seeschiffen und Seeflugzeugen usw.

## 3. Elektrolytische Oxydation des Magnesiums und seiner Legierungen.

### I. Der Werkstoff Magnesium.

#### 1. Allgemeines.

Das Magnesium und seine Legierungen fanden erst nach dem Weltkriege starke Beachtung und Auswertung im In- und Ausland, obwohl die technische Gewinnung des Magnesiums durch Schmelzflußelektrolyse nach dem von Bunsen angegebenen Verfahren schon seit 1886 betrieben wurde und bereits 1909 eine Magnesiumlegierung als technischer Baustoff auf der Internationalen Luftfahrtausstellung in Frankfurt a. M. gezeigt wurde. 1926 betrug die Jahresproduktion der Welt nur etwa 250 t, 10 Jahre darauf mehr als das 100fache. Die stetig zunehmende Bedeutung gründet sich auf den Erfolg langjähriger Entwicklungsarbeiten zwecks Herstellung technisch brauchbarer Legierungen und vor allem auch auf den Gebieten der Gieß- und Knetverformung. Die Bestrebungen, das ausschließlich aus deutschen Rohstoffen hergestellte Magnesium in größtem Maßstabe einzusetzen, waren zum Teil infolge des Fehlens geeigneter Oberflächenschutz-Verfahren noch nicht zu verwirklichen.

Magnesium und Aluminium werden oft unter dem Sammelbegriff „Leichtmetalle" zusammengefaßt, obgleich sie außer dem niedrigen spezifischen Gewicht und den nahe beieinander liegenden Schmelzpunkten besonders in chemischer Hinsicht keine gleichartigen Eigenschaften aufweisen. Infolge der großen Verwandtschaft des Magnesiums zum Luftsauerstoff und seiner geringen Beständigkeit gegenüber den meisten im Gebrauch auftretenden korrodierenden Einflüssen ließen sich die beiden Metalle bisher nur in beschränktem Maße gegeneinander austauschen.

### 2. Magnesium-Legierungen.

Während das Reinaluminium in der Metallwarenindustrie und deren verwandten Gebieten in großem Umfange verarbeitet wird, konnten bisher nur die Magnesiumlegierungen als Werkstoff herangezogen werden. Die Legierungszusätze, in erster Linie Aluminium, Zink, Mangan und Silicium, verbessern nicht nur seine technologischen und physikalischen Eigenschaften, sondern vor allem auch seine chemische Beständigkeit.

Zur Vereinfachung der Kennzeichnung der handelsüblichen Magnesiumlegierungen seien die Kurzzeichen in Anlehnung an das deutsche Normblatt DIN 1717 angeführt.

Magnesium-Legierungen.

| Gattung | Kurzzeichen | Ungefähre Zusammensetzung in % | | | | Legierungsbeispiele | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Al | Zn | Mn | Mg | 1) | 2) | 3) |
| | | | | Knetlegierungen. | | | | |
| Mg-Al | Mg-Al 3 | 2– 4 | 0–1,5 | 0–0,5 | Rest | AZ 31 | W 383 | 3512 |
| | Mg-Al 6 | 6– 7 | 0–1,5 | 0–0,5 | „ | AZM | W 386 | 3510 |
| | Mg-Al 9 | 8–11 | 0–1,5 | 0–0,5 | „ | AZ 855, V I | W 389 | 3515 |
| Mg-Zn | Mg-Zn | — | 4–5 | 0–0,2 | „ | Z 1b | W 384 | 40 |
| Mg-Mn | Mg-Mn | — | — | 1–2,5 | „ | AM 503 | W 380 | 3501 |
| | | | | Gußlegierungen. | | | | |
| G Mg-Al | G Mg-Al | 7–11 | 0–0,5 | 0–0,5 | Rest | A 9 V, AZ 91 | | 3507, 3508 Sg |
| G Mg-Al-Zn | G Mg-Al 3-Zn | 2,5–3,5 | 0,5–1,5 | 0–0,5 | „ | AZ 31 | | |
| | G Mg-Al 4-Zn | 3–4,5 | 2–3,5 | 0–0,5 | „ | AZF | | 3506 |
| | G Mg-Al 6-Zn | 5–6,5 | 2–3,5 | 0–0,5 | „ | AZG | | |
| G Mg-Mn | G Mg-Mn | — | — | 1–2,5 | „ | AM 503 | | 3500 |
| G Mg-Si | G Mg-Si | — | — | — | 0,5–2% Si Rest Mg | CM Si | | |

In den kommenden Abschnitten sollen unter dem Ausdruck „Magnesium", wenn nichts anderes vermerkt, nicht nur das reine Metall, sondern auch seine Legierungen verstanden werden.

### 3. Eigenschaften des Magnesiums.

Das Magnesium ist in erster Linie durch sein niedriges spezifisches Gewicht von 1,8 charakterisiert, das auch durch die Legierungszusätze, die allgemein etwa bis 10% betragen, nicht wesentlich verändert wird. Das Magnesium ist demzufolge der leichteste unserer metallischen Werkstoffe, noch um etwa $^1/_3$ leichter als das Aluminium.

Während nun das letztere durch eine sich an der Luft von selbst bildende dichte Oxydschicht schon weitgehend geschützt wird, zeigt das Magnesium trotz gleicher Oberflächenoxydation eine starke Korrosionsneigung. Die sich ausbildende Oxyd-

1) Bezeichnung der Erzeugnisse der I. G. Farbenindustrie A.-G.: Elektron.

2) Bezeichnung der Dürener Metallwerke A.-G.: Magnedur. Die Magnesiumlegierungen der Vereinigten Deutschen Metallwerke A.-G. führen die Bezeichnung Magnesal.

3) Bezeichnung der Wintershall A.-G.: Magnewin.

schicht vermag das Magnesium also nicht so sicher abzuschließen wie das Aluminium. Vergleicht man zwecks Klärung dieser Erscheinung die Lösungspotentiale dieser beiden Metalle in 2proz. Kochsalzlösung (gegen die Normal-Kalomel-Elektrode), so ist festzustellen, daß das Potential des Magnesiums noch um 1 V unedler ist als dasjenige des Aluminiums.

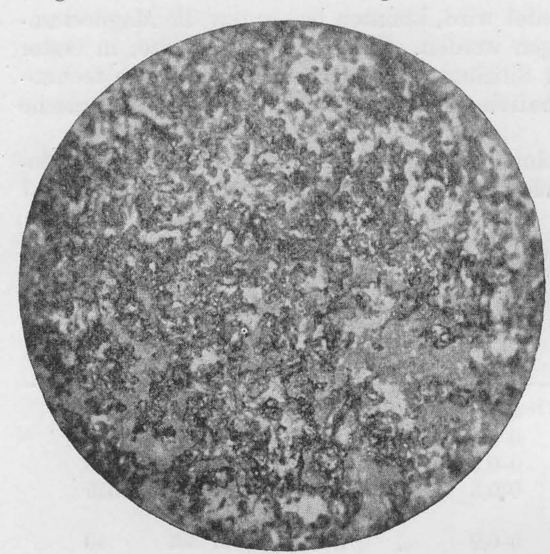


Abb. 552. Gleichmäßige, starke Korrosionserscheinung. 5 ×.

Die hohe natürliche Korrosionsneigung tritt allerdings hauptsächlich in feuchter Luft auf, während bei trockener Lagerung immer noch eine ziemlich gute Haltbarkeit vornehmlich bei einigen der technisch besonders wichtigen Legierungen zu beobachten ist. Es wurde sogar verschiedentlich die Behauptung aufgestellt, daß das Eisen weniger korrosionsbeständig sei als einzelne Magnesiumlegierungen. Sobald aber feuchte Luft, Rauchgase oder andere chemische Agenzien auf die Magnesiumteile einwirken, die eine Lösung der Oxydhaut herbeiführen (z. B. Schwitzwasser, Seeluft oder Seewasser), setzt eine stark beschleunigte Korrosion ein. Teils zeigt sich flächenmäßiger Angriff (Abb. 552) teils auch Lochfraß.

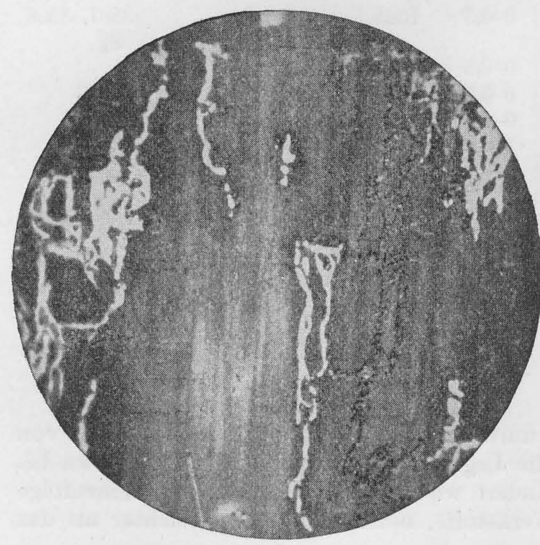


Abb. 553. Beeinflussung der Korrosion durch Strukturunterschiede. 5 ×.

Bei den Aluminiumlegierungen finden wir eine große Anzahl, die wie das Reinaluminium selbst eine beachtliche Korrosionsbeständigkeit auch im unbehandelten Zustand aufweisen. Bei den Magnesiumlegierungen konnte eine gleich hohe Beständigkeit bisher nicht erreicht werden. Die Legierungen der Gattung Mg-Mn sind als die widerstandsfähigsten zu bezeichnen. Die Legierungen der Gattung Mg-Al 6 zeigen gelegentlich beträchtliche Unterschiede im Gefüge, die sich ihrerseits wieder in einem unterschiedlichen Verhalten korrodierenden Einflüssen gegenüber auswirken. Beispielsweise zeigen Materialien mit offensichtlich inhomogenem Gefüge wesentlich geringeren Korrosionsangriff in der durch Abb. 553 veranschaulichten Art, während Legierungen des gleichen Typs im vollkommen homogenen Zustande unter denselben Verhältnissen merkwürdigerweise in wesentlich kürzerer Zeit bis zum völligen Zerfall korrodiert werden.

Die auffällige Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit durch Zusatz von Mangan als Legierungsbildner führte dazu, daß heute alle im Handel befindlichen Magnesiumlegierungen einen Mangangehalt von 0,3–0,5% aufweisen. Andere Schwermetalle, z. B. Zink, setzen die Korrosionsbeständigkeit herab, während die mechanischen Eigenschaften verbessert werden.

In chemischer Beziehung ist das Verhalten des Magnesiums, wie schon eingangs erwähnt, von dem des Aluminiums sehr stark abweichend, ja meistens sogar gegensätzlich. Eine vergleichende Gegenüberstellung bringt die beste Klarheit über die Anforderungen bzw. Erwartungen, die man an das Magnesium stellen kann.

Vergleichende Gegenüberstellung von Aluminium und Magnesium.

| Zustand | Angreifender Stoff | Aluminium | Magnesium |
|---|---|---|---|
| Metall | Alkalien | Löslich | Praktisch unlöslich |
| | Salze der anorgan. Säuren, mit Ausnahme der Flußsäure | Kaum sichtbarer Angriff | Auflösung unter sichtbarer Wasserstoffentwicklung |
| | Flußsäure | Löslich | Praktisch unlöslich |
| | Schwefelsäure (kalt) | Praktisch unlöslich | Leicht löslich |
| | Salpetersäure | Praktisch unlöslich | Leicht löslich |
| Oxyd bzw. Hydroxyd | Alkalien | Löslich | Unlöslich |

Ganz besonders hervorzuheben ist, daß das Magnesium schon durch Salzlösungen (Kochsalz, Chlorammon, Ammonsulfat usw.) unter Wasserstoffentwicklung angegriffen und gelöst wird. Korrosionshindernd wirken bei der Exponierung der Magnesiumteile in Wasser Zusätze von Chromat, Bichromat, Phosphaten, Silikaten und Fluoriden (DRP. 676895[1])) und schließlich auch von Alkalihydroxyden. Es ist unschwer zu erkennen, daß die Auffindung eines wirklich guten Korrosionsschutzes für die Magnesiumteile zu den brennendsten Aufgaben der Gegenwart zählt, zumal bei zahlreichen Anwendungsgebieten besonders hohe Anforderungen an die Beständigkeit gestellt werden.

## II. Die elektrolytische Oxydation des Magnesiums.

### 1. Geschichtlicher Überblick.

Die außerordentlich geringe Korrosionsbeständigkeit des Magnesiums gegenüber den meisten im praktischen Gebrauch vorkommenden chemischen Stoffen, wie Luftsauerstoff, Feuchtigkeit, Handschweiß, Staub und Salzlösungen, gab Anlaß, daß die Forschungen zur Erzielung von Korrosionsschutzschichten fast ebenso früh einsetzten wie die Arbeiten zur Gewinnung technisch brauchbarer Magnesiumlegierungen. Ein Schutz durch elektrolytisch aufgebrachte Niederschläge anderer Metalle wäre, selbst wenn die Abscheidung in festhaftender Form gelänge, kaum jemals zu verwirklichen, weil die Gefahr der Lokalelementbildung und die dabei auftretenden Spannungen noch weit größer wären als beim Aluminium.

Schutzlackanstriche zeigen die erforderliche Haftfestigkeit nur nach Anwendung besonderer Grundierungsschichten oder nach Erzeugung einer Schutzhaut auf chemischem Wege, z. B. nach DRP. 354281 vom 30. 8. 1919 der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron. Da nun einerseits Lackanstriche nicht für alle

[1]) Vom 16. 1. 1938; I. G. Farbenindustrie A.-G.

in der Technik hergestellten Apparateteile brauchbar sind und andererseits Verbesserungen über das bisher erreichbare Maß an Korrosionsschutz hinaus dringend notwendig waren, hat es an Forschungsarbeiten und Vorschlägen zur Herstellung verstärkter Oxydschichten oder andersartig zusammengesetzter Schutzschichten, die bekanntlich beim Aluminium zum vollen Erfolg führten, nicht gefehlt. Man versuchte, diese Schichten auf rein chemischem und auch auf elektrolytischem Wege herzustellen. Zur Zeit sind auf diesem Gebiete insgesamt etwa 120 Verfahren patentiert oder zum Schutz angemeldet worden, an deren Vervollkommnung noch lebhaft weiter gearbeitet wird.

Den ersten Vorschlag zur Ausnutzung des elektrischen Stromes für eine Schutzschichterzeugung finden wir in der Patentschrift von CH. BOULANGER (F.P. 679011 vom 10. 11. 1928). Nach Angaben dieses Erfinders sollen auf den Magnesiumteilen Schutzschichten aus Fremdmetalloxyden abgeschieden werden. Das Verfahren hat aber keine praktische Bedeutung erlangt. 1932 wies E. VÖLKER[1]) darauf hin, daß für die Herstellung oxydischer Schutzschichten ein Alkali- bzw. Erdalkaligehalt des Bades von ausschlaggebender Bedeutung ist. Es ist dabei gleichgültig, ob mit Gleichstrom oder Wechselstrom gearbeitet wird. Andere Badzusätze, die zwar Einfluß auf die Schichteigenschaften ausüben, verändern die grundlegende Bildungsweise und Beschaffenheit der Schichten nicht. Sie bestehen, sobald ein namhafter Alkaligehalt im Bade vorhanden ist, stets aus Magnesiumoxyd bzw. -hydroxyd. Im Laufe der vergangenen Jahre sind nun eine große Reihe weiterer Vorschläge für geeignete Elektrolyte gemacht worden, die als Grundsubstanz fast stets wieder Alkalihydroxyd aufweisen. Daneben werden Zusätze von oxydierenden Stoffen, amphoteren Verbindungen oder Silikaten, Boraten, Phosphaten, also Salzen empfohlen, die mit dem Magnesium schwer lösliche Verbindungen liefern. Nur eine geringe Anzahl der vorgeschlagenen Elektrolyte hat nahezu neutrale oder gar saure Reaktion. Andere Verfahren benutzen wäßrige Fluoridlösungen höchster Konzentration oder alkoholische, also fast gänzlich wasserfreie Lösungen oder auch Salzschmelzen, in denen vornehmlich Magnesiumfluoridschichten gebildet werden sollen. Eine etwa gleich große Anzahl von Verfahren erstreckt sich auf rein chemische Prozesse zur Herstellung von Schutzschichten und eine weitere Gruppe auf die Nachbehandlung solcher künstlich erzeugter Schutzüberzüge.

## 2. Die Bildungsweise der Magnesiumoxydschichten.

Die systematischen Versuche von G. SCHULZE[2]) brachten erstmalig Aufklärung darüber, daß die vom Aluminium her bekannten Sperrschichten beim Einhängen des Metalles als Anode in wäßrige Lösungen nicht nur bei diesem, sondern auch beim Magnesium und zahlreichen anderen Metallen beobachtet werden können. Allerdings wurde erkannt, daß bei Magnesiumanoden solche Sperrwirkungen nur in wenigen Elektrolyten auftreten, wie z. B. in starker Kaliumcarbonatlösung oder in mit Ammoniak versetzter Natriumphosphatlösung. Vermerkt sei schon an dieser Stelle, daß Elektrolyte, in denen sich eine hohe Sperrwirkung einstellt, für die Erzeugung starker Schutzschichten auf anodischem Wege nicht geeignet sind. Es konnten auch trotz der vielen Vorschläge in der Patentliteratur noch keine Elektrolyte ausfindig gemacht werden, die gleichwertige Schutzschichten liefern, wie wir sie bei der Aluminiumoxydation kennen lernten. Die Ursache dürfte in den Eigenschaften des anodisch zumeist gebildeten Magnesiumoxydes oder -hydroxydes zu suchen sein.

---

[1]) DRP. 594062 vom 6. 12. 1932.

[2]) Z. Elektrochem. 18 (1912) S. 326/33; vgl. auch F. FOERSTER: Elektrochemie (SV.) S. 441.

Die künstlich auf Aluminium oder Magnesium erzeugten Oxydschichten unterscheiden sich fast in der gleichen Weise wie die in der Natur vorkommenden Mineralien. Während das natürlich kristallisierte Aluminiumoxyd sich durch außergewöhnliche Härte auszeichnet, besitzen die Magnesiumoxydmineralien nur ganz geringe Härte. Zwei typische Beispiele sind der Korund (Aluminiumoxyd, Härte 8–9 nach der MOHSschen Skala) und der Brucit (Magnesiumoxyd, Härte 2–3). Aus diesem Grunde wird man auch an die elektrolytisch erzeugten Schutzschichten auf Magnesium kaum jemals die gleichen Anforderungen stellen können, falls sie nicht durch besondere Herstellungsbedingungen widerstandsfähiger gemacht werden.

Über den Kristallaufbau dieser Schichten liegen zur Zeit noch keine näheren Untersuchungen bzw. Veröffentlichungen vor. Es steht jedoch fest, daß die Magnesiumoxydschichten einem Sinterungsprodukt ähneln, während die elektrolytisch hergestellten Aluminiumoxydschichten glasartigen Charakter besitzen. Die Sperrwirkung ist bei den zunächst für die Erzeugung starker Schichten brauchbaren Elektrolyten zwar nicht so hoch wie bei der Aluminiumoxydation, aber trotzdem groß genug, um in gewissem Umfange eine Ventilwirkung zu betätigen, so daß man in den zur Verfügung stehenden Bädern auch ohne weiteres mit Wechselstrom arbeiten kann. Allerdings bleibt das Schichtwachstum wesentlich hinter dem der Gleichstrom-Oxydation zurück.

Als weitere Folge der geringeren Sperrwirkung ist die relativ niedrige Badspannung in den meisten der zur Magnesiumoxydation dienenden Bäder zu erwähnen.

Die Bildung der künstlichen Magnesiumoxydschichten beruht aller Wahrscheinlichkeit nach auf einer direkten Oxydation des Metalles durch den anodisch entwickelten Sauerstoff. Der zumeist in erheblichem Maße vorhandene Alkaligehalt des Bades kann die Magnesiumoxydation primär nur wenig beeinflussen, da dieses Metall bzw. dessen Oxyd in Alkali praktisch unlöslich ist. In diesen Verhältnissen dürfte wohl auch die Ursache für den grundverschiedenen Charakter der anodisch erzeugten Oxydschichten auf den beiden Leichtmetallen Aluminium und Magnesium und den Unterschied in Kristallgröße und Zusammensetzung der entstehenden Produkte zu suchen sein.

In beiden Fällen wird die Deckschicht auf Kosten des Grundmetalles gebildet, das letztere in seiner Stärke abgebaut, während gleichzeitig unter normalen Arbeitsbedingungen eine Gewichtszunahme des betreffenden Gegenstandes stattfindet. Die nebenher verlaufende Sauerstoffentwicklung an der Anode ist stets sehr gering.

## III. Das LPW-Elomag-Verfahren DRP.

Unter der Bezeichnung LPW-Elomag-Verfahren DRP. werden die von den Langbein-Pfanhauser Werken A.-G. entwickelten Verfahren zur elektrolytischen Oxydation des Magnesiums und seiner Legierungen zusammengefaßt, die durch zahlreiche Patente geschützt sind.

### 1. Anwendungsbereich.

Im Laufe der Entwicklung dieses Verfahrens und bei der praktischen Handhabung in den bisher errichteten zahlreichen Anlagen hat sich ergeben, daß nahezu alle der bisher im Handel erschienenen Magnesiumlegierungen elomagiert werden können. Lediglich einige Sonderlegierungen zeigen dabei gewisse Abweichungen, insbesondere hinsichtlich der erreichbaren Schichtstärke.

Das Elomag-Verfahren für Magnesium steht zu der bekannten, rein chemisch wirkenden Bichromat-Salpetersäure-Beize etwa im gleichen Verhältnis wie das Eloxal-Verfahren zum MBV-Verfahren. Die Nachteile der salpetersauren Bichromatbeize

— starke Materialabtragung, schwache Schichten, unterschiedliche Wirksamkeit bei Walz- und Gußmaterial — werden durch die Anwendung des Elomag-Verfahrens beseitigt. Das elektrolytische Verfahren wird nicht vorzuschlagen sein, wenn mit einer chemischen Beizung, z. B. der erwähnten Salpetersäure-Bichromatbeize oder der wenig angreifenden Bichromat-Magnesiumsulfatbeize oder einer einfachen Einfettung der Magnesiumteile der gewünschte Schutzeffekt, z. B. für den Transport oder die Lagerung von Halbzeug, schon erreicht wird, sondern nur dort, wo höhere Anforderungen bezüglich Korrosionsschutz gestellt werden.

Die Magnesiumteile sollen erst nach vollständiger Oberflächenbearbeitung bzw. Formgebung zur elektrolytischen Oxydation gelangen. Nachträgliche Verformungen oder sonstige mechanische Oberflächenbearbeitungen können die Schutzschicht verletzen. Kombinationen mit Fremdmetallen, auch Aluminium, sollen nach Möglichkeit nicht zur Oxydationsbehandlung gebracht werden, da die Fremdmetalle entweder bei der Vorbehandlung (Beizung) oder während der Elomagierung selbst stören oder angegriffen werden, sofern sie sich nicht sicher auf mechanischem Wege isolieren lassen. Gußstücke sowie alle Gegenstände, die nur teilweise mechanisch z. B. durch Drehen oder Fräsen bearbeitet werden, sind möglichst vor dieser Bearbeitung zu beizen, da andernfalls die Maßhaltigkeit in Frage gestellt wird und z. B. an der Oberfläche sitzende Fremdstoffeinschlüsse oder Ausscheidungen die gleichmäßige Ausbildung der Schutzschichten stören und außerdem späterhin durch Lokalelementbildung Anlaß zu Korrosionserscheinungen geben können.

## 2. Praktische Durchführung.

In den Grundzügen gleicht der Arbeitsgang bei der Elomagierung demjenigen, der für das Eloxal-Verfahren durchzuführen ist, obwohl für die beiden Prozesse gänzlich unterschiedliche Bäder benötigt werden. Sauberste Vorbearbeitung der Teile und insbesondere gründliches Spülen zwischen den einzelnen Arbeitsgängen und am Schluß der gesamten Behandlung sind die wichtigsten Grundsätze. Man vergegenwärtige sich an dieser Stelle nochmals die starke Korrosionsneigung des Magnesiums beim Zusammentreffen mit Salz- oder Säurelösungen auch der geringsten Konzentration.

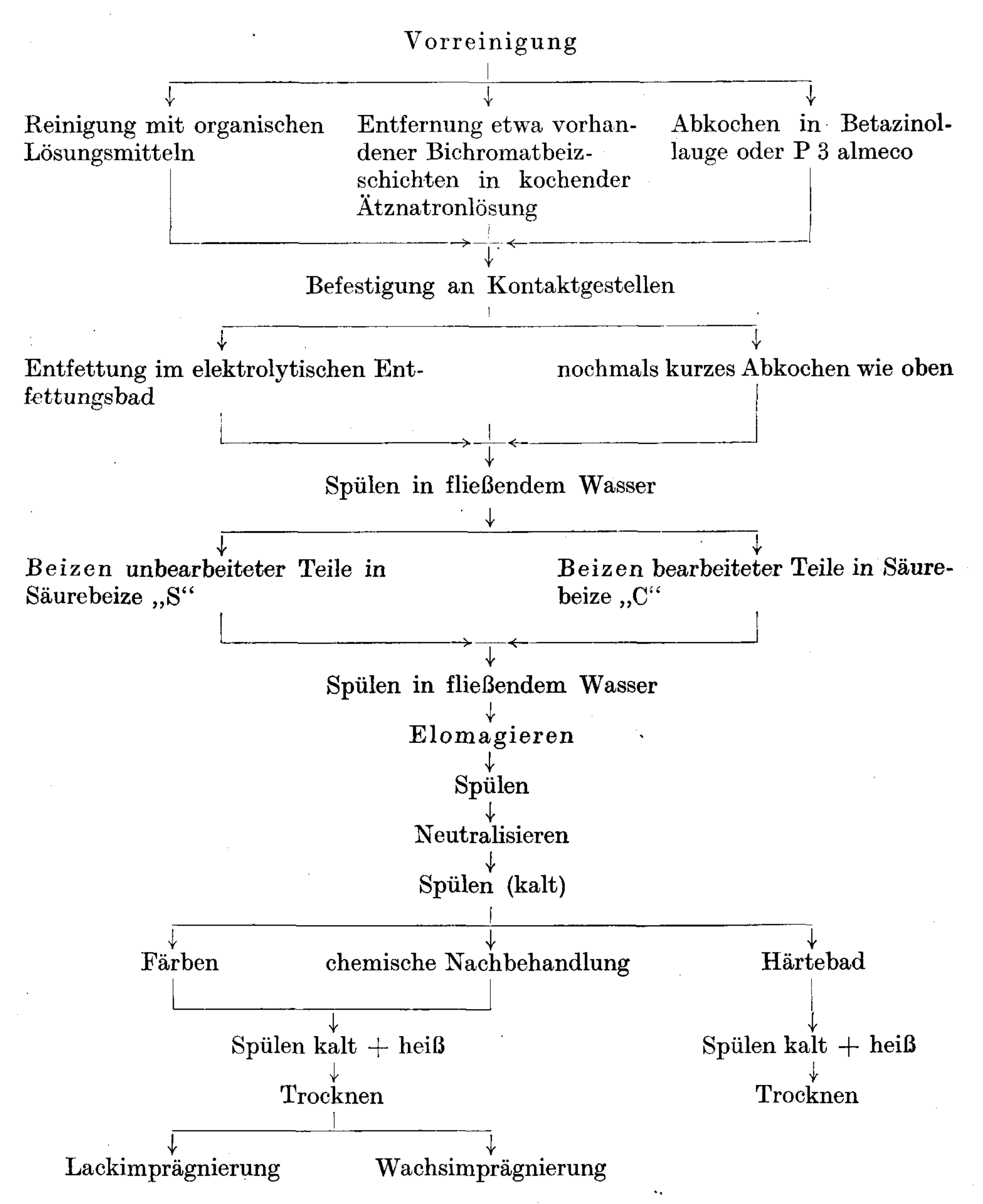
Die Magnesiumteile haben etwa die auf S. 1043 dargestellten Arbeitsstufen zu durchlaufen.

**a) Vorreinigung.** Eine Vorreinigung empfiehlt sich stets, um bei bearbeiteten Teilen die vom Bohren, Drehen oder Fräsen oder der Einfettung vor der Lagerung herrührenden Fett- oder Ölrückstände zu entfernen und die Oberfläche für einen gleichmäßig abtragenden Angriff der nachfolgenden Beizen vorzubereiten. Tetrachlorkohlenstoff- oder Perchloräthylenwäsche[1]) oder das Abkochen in Betazinol oder P 3 almeco führen sicher zum Ziel. Mehrteilige Waschapparate mit Kondensationseinrichtungen für die organischen, leichtflüssigen Lösungsmittel bzw. Flutungsapparate sind als technische Hilfsmittel zu empfehlen. Für die Ablösung einer zuvor aufgebrachten Bichromat-Beizschicht ist jedoch eine stark angreifende Alkalilauge (40 g/l Ätznatron) erforderlich. Ein Angriff auf das Material erfolgt bei Betazinol und P 3 nicht, bei der starken Ätznatronlösung beträgt er in $^1/_2$ Stunde nur einige mg/dm$^2$ Oberfläche.

**b) Aufhängung.** Bei der Kontaktgebung ist als Grundprinzip zu beachten, daß nur festsitzende Kontakte, durch Einschrauben oder Anklemmen hergestellt, zu

[1]) Trichloräthylen soll wegen der leichten Zersetzbarkeit und der Gefahr der Bildung explosibler metall-organischer Verbindungen nicht zur Entfettung von Leichtmetallen verwendet werden.

Arbeitsgang beim Elomagieren.




einwandfreien Oxydationsergebnissen führen. Die Aufhängevorrichtungen werden aus hart gezogenem Magnesiumdraht oder Flachmagnesium angefertigt[1]). Aufhängegestelle und -drähte müssen vor und nach der Benutzung von natürlichen Oxyden oder zuvor erzeugten Oxydschichten durch Abbeizen befreit werden. Der Kontakt ist möglichst dort anzubringen, wo er nicht stört. Insbesondere ist bei

[1]) Siehe auch S. 996.

unregelmäßig geformten Gegenständen darauf zu achten, daß sich während der Oxydation keine Gastaschen bilden. Aufhängeschlangen für große Stückzahlen der zu oxydierenden Teile sollen aus entsprechend starkem Draht hergestellt werden, damit sich kein zu großer Spannungsabfall einstellt (Abb. 554).

**c) Entfetten und Beizen.** Dieser Entfettungsprozeß soll zur restlosen Beseitigung der noch verbliebenen Fett- und Schmutzreste dienen. Hierzu kocht man die bereits an den Aufhängestellen befestigten Teile entweder nochmals in den vorgenannten alkalischen Bädern ab oder man hängt sie in das elektrolytische Entfettungsbad, wobei die Ware als Kathode geschaltet wird (Badspannung 5–6 V, Stromdichte etwa 5 A/dm²). Im Anschluß an das Spülen in fließendem Wasser, am besten unter einer Wasserbrause, erfolgt nur ein kurzes Beizen in Säure. Vorbearbeitete maßhaltige Teile sollen nur in der „C-Beize" behandelt werden. Diese kann in Eisen- oder Steinzeugwannen angesetzt werden und besitzt den Vorteil, daß sie die Oberfläche auch bei 20–30 Minuten langem Einhängen nur ganz fein anätzt. Die „S-Beize" hingegen greift das Magnesium unter lebhafter Gasentwicklung an und soll daher möglichst nur bei rohen Teilen oder dann angewendet werden, wo die Entfernung der Guß- oder Walzhaut Schwierigkeiten bereitet.

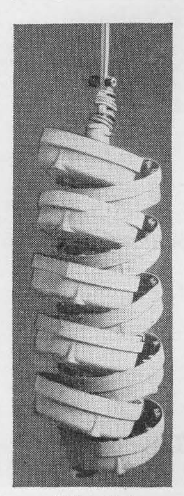


Abb. 554.

Schließlich kommt für besondere Fälle auch noch das Beizen in Salzlösungen in Betracht.

**d) Spülung und Neutralisation.** Der Spülung ist in allen Fällen, besonders nach dem Beizen in Säure, große Sorgfalt zu schenken, das Eintauchen in Wasserbehälter genügt allein nicht. Luftbewegung und Wasserbrausen sichern die restlose Entfernung aller Badreste. Bei porösem Material und fertig oxydierten Teilen ist eine Neutralisation in geeigneten Lösungen unbedingt erforderlich. Es ist verständlich, daß diese einzelnen Hauptarbeitsgänge je nach der mechanischen Vorbearbeitung, Art der Legierung und Bestimmung des fertigen Gegenstandes in verschiedener Weise durchgeführt werden müssen.

Materialabtragung beim Beizen in g/dm²

| | AM 503 | | | | | AZM | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 10″ | 20″ | 30″ | 60″ | 120″ | 10″ | 20″ | 120″ |
| „S"-Beize bei 25°. . | 0,044 | — | 0,076 | 0,128 | 0,193 | 0,019 | — | 0,164 |
| „C"-Beize bei 25°. . | — | 0,011 | — | 0,015 | 0,017 | — | 0,028 | 0,028 |

Die Zusammensetzung des Elomagbades wird so gewählt, daß der Elektrolyt bei der anodischen Behandlung aller vorkommenden Magnesiumlegierungen möglichst gleichmäßige und starke Schichten

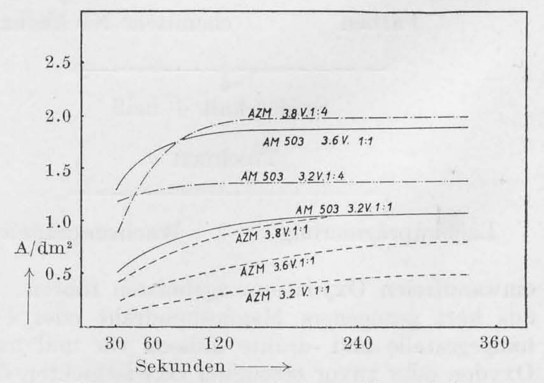



Abb. 555. Abhängigkeit der Stromdichte von Badspannung, Zeit und Elektrodenverhältnis im Elomagbad.

liefert. Es sei eingeschaltet, daß bei ausschließlicher Bearbeitung der einen oder anderen Legierungsgattung etwas abweichende, auf diese Legierungen besonders abgestimmte Badzusammensetzungen empfohlen werden. Als Stromquelle eignen sich Gleichstromgeneratoren oder Gleichrichter mit einem Spannungsbereich von 3–6 V. Die durchschnittliche Badspannung liegt zwischen 3 und 4 V bei Badtemperaturen von 70–80° und einer Stromdichte von etwa 1 A/dm².

Die Oxydationszeiten betragen durchschnittlich 20–45 Minuten. Bei Sand- und Spritzgußteilen sind auch längere Einhängezeiten zulässig, da hier keine Gefahr des Abblätterns der Schicht durch zufällige Materialdeformationen besteht, wie sie

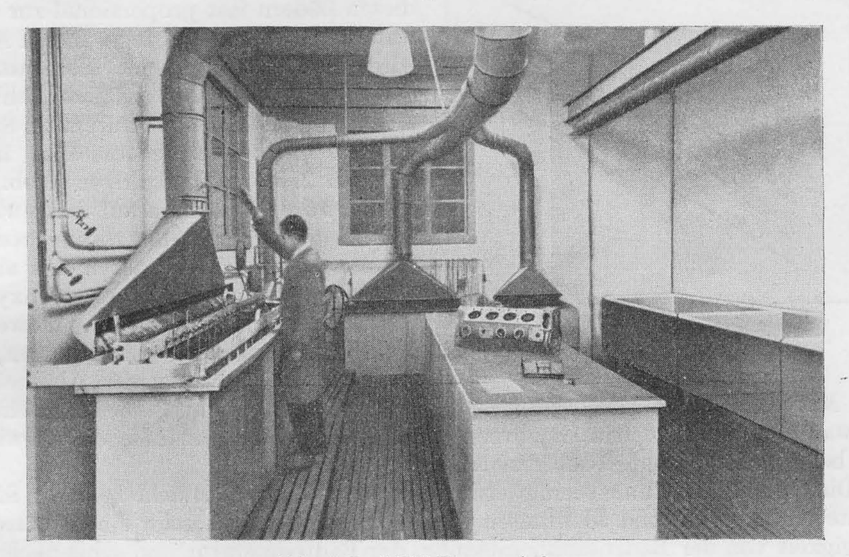


Abb. 556. LPW-Elomag-Anlage.

z. B. bei dünnen Blechen sehr leicht auftreten können. Die anzuwendende Badspannung ist nicht in allen Fällen gleich hoch, sondern von der Art der Magnesiumlegierungen und insbesondere auch von der Badtemperatur abhängig (Abb. 555). Infolgedessen ist es notwendig, die Arbeitsbadspannung vor Beginn der Arbeiten durch Einhängen von Probeteilen der gleichen Legierung und bekannter Oberfläche unter der festgelegten Stromdichte zu ermitteln.

Die Größe der Kathoden muß hierbei annähernd der Warenoberfläche angepaßt werden, während dies beim Eloxieren nicht unbedingt erforderlich ist.

Die Ausrüstung der Elomag-Anlagen ähnelt weitgehend derjenigen der Eloxal-Anlagen. Auch hier sind alle Dämpfe entwickelnden Bäder mit Absaugungsvorrichtung zu versehen, um die Arbeiter vor Belästigungen oder gar Schädigungen zu schützen (Abb. 556).

## IV. Eigenschaften der elektrolytisch erzeugten Oxydschichten.

### 1. Schichtwachstum.

Bei der näheren Untersuchung der Faktoren, die neben der zugeführten Strommenge das Wachstum von Magnesiumoxydschichten bestimmen, ergab sich eine starke Abhängigkeit von der Badtemperatur und insbesondere auch von der Badzusammensetzung. Die Verhältnisse liegen bei den der Magnesiumoxydation dienenden alkalischen Elektrolyten jedoch gerade umgekehrt als bei denjenigen, die

wir bei der Aluminiumoxydation kennen lernten. Eine Temperaturerhöhung bewirkt bei ersteren nicht nur eine Steigerung der Stromdichte bei gleicher Badspannung, sondern fördert vor allem die Schichtausbildung bei allen Magnesiumlegierungen ganz erheblich. In vielen Fällen wird die Ausbildung starker Schichten in praktisch tragbaren Einhängezeiten überhaupt erst bei entsprechender Steigerung der Badtemperatur möglich. Eine Rücklösung der Schicht wie im Falle der Aluminiumoxydation tritt jedoch nicht ein, da das entstehende Magnesiumoxyd oder -hydroxyd in den alkalischen Oxydationsbädern praktisch unlöslich ist.

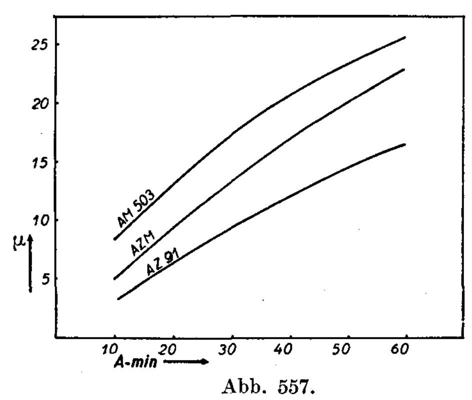


Abb. 557.

Das Schichtwachstum schreitet in diesen Bädern fast proportional zur angewandten Strommenge fort. Bei 1 A/dm² wird in 60 Minuten eine Schichtstärke von zirka 22–24 μ auf AZM erreicht, bei AM 503 schon nach 45 Minuten, bei Spritzguß AZ 91 ist die Schichtstärke in der gleichen Zeit etwas niedriger (Abb. 557).

Es wurde schon darauf hingewiesen, daß bei der Durchführung dieses Prozesses das Magnesium direkt durch den an der Anode entwickelten Sauerstoff oxydiert wird. Eine Auftragung irgendwelcher Materialien aus dem Elektrolyten, wie sie von der galvanischen Abscheidung von Metallüberzügen her bekannt ist, findet also nicht statt. Die Tatsache der Umwandlung in Oxyd bzw. Hydroxyd läßt sich an einer Zunahme des Gewichtes der behandelten Gegenstände feststellen.

Die Gewichtszunahme beträgt etwa 100–250 mg/dm² Oberfläche bei einer Stromdichte von 1 A/dm² und 30 Minuten Einhängungsdauer. Sie zeigt eine gewisse Abhängigkeit von der Badzusammensetzung, der Badtemperatur und schließlich auch von der Legierungsgattung und Stromdichte. Nicht berücksichtigt sind in diesen Zahlen etwaige Gewichtsverluste, die durch ein Vorbeizen entstehen können.

## 2. Maßhaltigkeit.

Die unter Gewichtszunahme verlaufende Überführung des Metalls in Oxyd bringt eine geringe Zunahme der Gesamtdickenabmessungen mit sich. Ein Dickenwachstum der Oxydschichten unter fortschreitender Umwandlung des Metalls ist bekanntlich nur beim Vorhandensein einer gleichmäßig über die ganze Oberfläche verteilten Porosität denkbar, weil der Elektrolyt mit dem Metall in Berührung bleiben muß. Die Porosität ihrerseits ist wieder ausschlaggebend für das niedrigere Volumengewicht der Schicht gegenüber demjenigen des Metalls und für das ermittelte „Auftragen“ der Schicht. Das Endmaß kann infolge der gesetzmäßigen Schichtstärkenzunahme ziemlich genau vorausbestimmt werden, gegebenenfalls auch unter Berücksichtigung einer anfänglichen Materialabtragung beim Vorbeizen. Im Falle der Durchführung des gesamten Elomag-Prozesses findet also, im großen gesehen, keine Maßveränderung statt. Die Oberfläche behält die im Ausgangszustand vorliegende Glätte, wenn auch das metallische Aussehen verschwindet und an seine Stelle die Eigenfärbung der opak undurchsichtigen Oxydschicht tritt.

## 3. Begrenzung des Dickenwachstums.

Die Rentabilität eines Korrosionsschutzverfahrens ist in starkem Maße abhängig von der erforderlichen Arbeitszeit, d. h. im vorliegenden Falle von der Ein-

hängezeit. Da die Schicht selbst nicht den gleichen Korrosionsschutzwert besitzt wie die Aluminiumoxydschicht und erst nach entsprechender Nachbehandlung oder Imprägnierung wirksamen Schutz für das Grundmetall verleiht, ist die Einhaltung einer Mindestschichtstärke unbedingt erforderlich.

Andererseits lassen es die sonstigen Eigenschaften der Magnesiumoxydschichten ratsam erscheinen, die Schichtstärke mit maximal 30 μ zu begrenzen. Übermäßig hohe Stromdichten bei der Oxydation, die zwar in der gleichen Zeit größere Schichtstärken erreichen lassen, sind zu vermeiden, da sich unter diesen Verhältnissen sehr leicht Rißbildungen innerhalb der Schichten einstellen (Abb. 558).

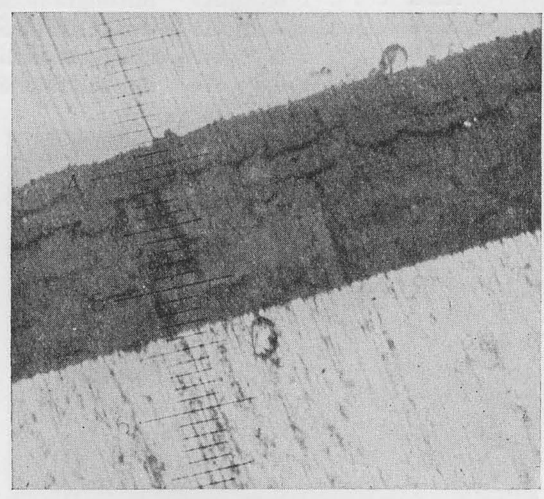


Abb. 558. 360 ×.

Solche Rißbildungen führen dann zu einer Loslösung kleiner Flächenteilchen, vornehmlich an den Kanten beginnend. Stets ist darunter die später erzeugte, zumeist etwas dunkler gefärbte Oxydschicht zu erkennen.

### 4. Die Eigenfärbung.

Die Eigenfärbung der in alkalischen Bädern, also auch im LPW-Elomagbade, erzeugten Magnesiumoxydschichten ist im allgemeinen hell- bis dunkelgrau. Bei nicht vollkommen homogenen Legierungen, z. B. solchen der Gattung Mg-Al 6, wird durch die Oxydation das Gefüge mehr oder weniger stark abgezeichnet, so daß oftmals hellgraue neben dunkelgrauen Streifen in der Walzrichtung zu erkennen sind (Abb. 559).

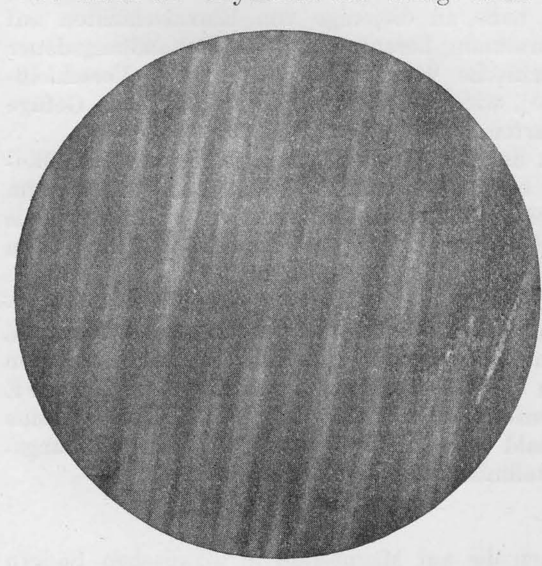


Abb. 559. Gefügeabzeichnung bei elomag. Blechen der Gattung Mg-Al 6. 5 ×.

Bei manganreichen Legierungen der Gattung Mg-Mn finden wir vielfach einen gelblichen bis hellgrauen Farbton, der durch die Beschaffenheit des Bades und die Arbeitsbedingungen beeinflußt wird. Magnesiumgußteile sind stets mausgrau. Bei Spritzgußteilen zeichnen sich gelegentlich Fließfiguren hellerer Färbung ab, sobald die Oberfläche nicht bearbeitet oder stark abgebeizt wurde (Abb. 560).

Der wesentlichste Unterschied gegenüber den Oxydschichten auf Aluminium besteht darin, daß auch die hellsten Schichten (z.B. bei AZ 21) stets opak und undurchsichtig sind und nie ein glasartiges Gefüge aufweisen.

Die in alkalischen Bädern erzeugten Oxydschichten fallen bei der Legierungsgruppe Mg-Al-Zn um so heller aus, je weniger Aluminium die Legierung enthält. Es geben z. B.

| | | | |
|---|---|---|---|
| AZ 21 . . . . | 2 % Al | hellgraue Schichten | Knetlegierungen |
| AZM . . . . | 6 % Al | mittelgraue Schichten | |
| AZ 855, V 1 . | 9 % Al | dunkelgraue Schichten | |
| AZ 31 . . . . | 3 % Al | hellgraue Schichten | Gußlegierungen. |
| AZ 91 . . . . | 9,5% Al | dunkelgraue Schichten | |

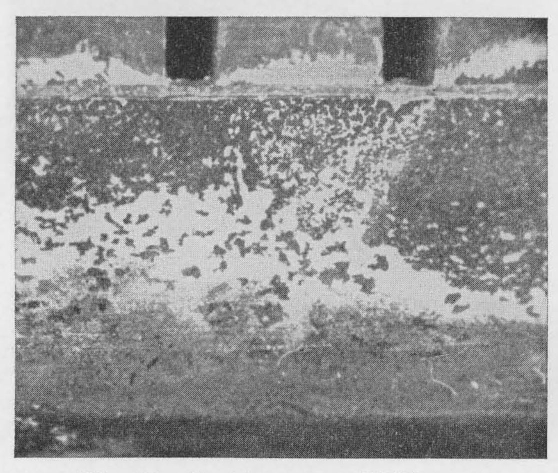


Abb. 560. Abzeichnung von Fließfiguren bei elomagiertem Magnesiumspritzguß. 6 ×.

Ein Gehalt an Zink, z. B. bis 3%, stört in bezug auf die Eigenfärbung der Schicht noch nicht. Hingegen wird das Äußere unansehnlich, wenn der Zinkgehalt höher ist als derjenige des Aluminiums. Eine Verlängerung der Oxydationsdauer führt in allen Fällen zu einer dunkleren Schattierung der Schichten.

**5. Härte und Verschleißbeständigkeit.**

Die Härte der Oxydschichten auf den Magnesiumlegierungen liegt allgemein unter derjenigen der Eloxalschichten. Auch hier spielt der Fremdmetallgehalt, insbesondere an Aluminium und Zink, eine ausschlaggebende Rolle. Auf Legierungen des Typs Mg-Al 6 sind die Schichten erheblich weicher als auf Legierungen der Gattung Mg-Mn, wo die Verschleißfestigkeit der Oxydschichten nahe an diejenige von Eloxalschichten auf kupferhaltigen Legierungen (z. B. Duralumin) herankommt. Die Behandlungsdauer hat nur wenig Einfluß auf die spezifische Verschleißfestigkeit (d. h. Verschleißfestigkeit pro Schicht von 1 μ Dicke), wie dies auch in Hinsicht auf das Gefüge der Schichten kaum anders zu erwarten ist.

Auffälliger ist dagegen der durch das Gefüge bedingte Unterschied. Zum Beispiel zeigen die helleren Partien der oxydierten Oberfläche bei stark heterogenem Material der Legierung AZM eine geringere spezifische Verschleißfestigkeit als die dunkleren. Auf Spritzguß werden gleichfalls weniger widerstandsfähige Schichten erhalten.

Durch geeignete Nachbehandlung der Schichten kann die Verschleißbeständigkeit derselben wesentlich erhöht werden. Es ist hierbei aber zu berücksichtigen, daß die Härtemittel bzw. -methoden nicht unbedingt die Ritzhärte der Schichten gleichzeitig heraufsetzen. Die durch Verschleißprüfgeräte, wie im Abschnitt II E beschrieben, angezeigten Schichteigenschaften können bekanntlich auch auf eine hohe Gleitfähigkeit hinweisen, sobald die Einlagerungen oder Umwandlungsprodukte keinen ausgesprochen kristallinischen Charakter besitzen.

**6. Haftfestigkeit und Biegefähigkeit.**

Auch in dieser Beziehung weichen die auf Magnesium in alkalischen Bädern erzeugten oxydischen Schichten von den Aluminiumoxydschichten ab, obgleich sie

auch aus dem Grundmaterial herausgewachsen sind. Während die letzteren, wenn sie nicht nach besonderen Verfahren hergestellt werden, beim Biegen auch bei geringer Schichtstärke sehr rasch Risse bekommen, aber nicht abblättern, zeigen dünne Oxydschichten auf Magnesium noch eine verhältnismäßig hohe Elastizität. Bei Überschreitung einer Schichtstärke von zirka 10 μ tritt aber dann auf der gestauchten Seite eine Absplitterung der Schicht ein, während die auf Zug beanspruchte Seite kaum beeinflußt wird. Aus diesen Gründen ist die elektrolytische Oxydation stets nur an fertig geformten und bearbeiteten Gegenständen vorzunehmen.

### 7. Porosität und Imprägnierbarkeit.

Die grobkörnigen elektrolytisch hergestellten Magnesiumoxydschichten zeigen eine ausgeprägte Porosität. Infolgedessen müssen sie unbedingt einer porenverschließenden Nachbehandlung unterzogen werden, wenn sie guten Korrosionsschutz verleihen sollen. Diese Nachverdichtung der Schichten kann in bekannter Weise mit Lacken, Wachsen oder auch auf rein chemischem Wege durch Einlagerung schwer löslicher Stoffe oder solcher von besonderer Wirkung geschehen.

Für die Imprägnierung ließen sich nicht alle Lacke mit gleichem Erfolg ausnutzen. Ofentrocknende Lacke, auch wenn sie nur zum direkten Imprägnieren der Schichten in geeigneter Verdünnung zur Anwendung kamen, zeigten sich den lufttrocknenden Lacken stets beträchtlich überlegen. Voraussetzung für gute Wirksamkeit ist in allen Fällen eine restlose Austrocknung der frisch hergestellten Oxydschichten vor der Imprägnierung. Eine solche Abdichtung mit Lacklösungen sichert vor allem auch die oxydierten Teile vor einer Verschmutzung, z. B. beim weiteren Zusammenbau von Apparaten oder Maschinen vor der zumeist üblichen abschließenden Schutzlackierung.

Für die Wachsimprägnierung können Wachsschmelzen oder Lösungen Verwendung finden. Selbstverständlich kommt diese Art der Nachverdichtung nur dort in Frage, wo eine spätere Lackierung nicht geplant ist. Trotz der wasserabstoßenden Wirkung ist die Korrosionsschutzwirkung solcher mit Wachs imprägnierter Schichten im allgemeinen geringer als diejenige der mit Lack abgedichteten Schichten.

Zur Nachbehandlung auf rein chemischem Wege werden zum Teil Wasserglaslösungen von hoher Konzentration und Temperatur angewendet oder zweistufige besondere Nachverdichtungsprozesse, auf die an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden kann.

Die Benutzung der Magnesiumlegierungen für die verschiedenen Apparateteile hat es wünschenswert erscheinen lassen, die Schutzschichten auch in gefärbter, zumeist schwarzer Farbe herauszubringen. Die Einfärbung kann bei den gut oxydierbaren Legierungen, also solchen mit nicht zu hohem Zinkgehalt, in einfacher Weise durch Tauchen in Lösungen organischer, besonders ausgewählter, lichtbeständiger Farbstoffe durchgeführt werden. Infolge der hell- bis dunkelgrauen Eigenfärbung der Schichten und ihrer Undurchsichtigkeit fallen die Färbungen gedeckter und stumpfer aus als bei eloxierten Aluminiumteilen. Eine nachträgliche Imprägnierung der Schichten mit Wachs oder Lack ist unbedingt erforderlich. Bei polierten Flächen ergibt ein anschließendes leichtes Überschwabbeln einen angenehmen Mattglanz der Oberfläche. Eine Übertragung von Schriftzügen und Bildern auf elektrolytisch oxydierte Flächen ist nach entsprechender Abdeckung der nicht zu färbenden Partien durch Bedrucken oder Auftragen von Lacken möglich, so daß sich auch für die Drucktechnik äußerst interessante Anwendungsgebiete ergeben.

## 8. Elektrisches Isolationsvermögen.

Die auf elektrolytischem Wege erzeugten oxydischen Schutzschichten auf Magnesium besitzen ihrem mineralischen Charakter zufolge ein gutes elektrisches Isolationsvermögen. An nicht imprägnierten Schichten wurden folgende Durchschlagsspannungen ermittelt:

| Legierung | Schichtstärke μ | Durchschlagsfestigkeit V |
|---|---|---|
| AM 503 | 20 | 260 |
| AZM | 15 | 290 |
| AZ 91 | 12 | 190 |

Der Wert Durchschlagsfestigkeit : Schichtstärke = spezifische Durchschlagsfestigkeit ist bei den einzelnen Legierungen verschieden groß und bleibt auch nicht konstant. Er nimmt mit steigender Schichtstärke etwas ab. Diese Erscheinung dürfte mit der erwähnten Auflockerung der Schicht bzw. späteren Rißbildung zusammenhängen. Durch geeignete Lackimprägnierung läßt sich die Durchschlagsfestigkeit erhöhen.

## 9. Korrosionsschutzfähigkeit.

Die Erfolge bei der Ausnutzung der elektrolytisch erzeugten Schutzschichten sind eng verknüpft mit einer zweckentsprechenden und sorgfältig durchgeführten Imprägnierung. Die nachbehandelte Schutzschicht dient also selbst zur Korrosionsverhinderung. Aber auch dort, wo sie nur als Lackträger, als Grundlage wegen der innigen Verwachsung mit dem Grundmetall und der festen Verankerung des aufgetragenen Lackes an Stelle von Grundierungslacken oder der Bichromatbeizschicht verwendet wird, ergeben sich außer den genannten weitere beachtliche Vorteile.

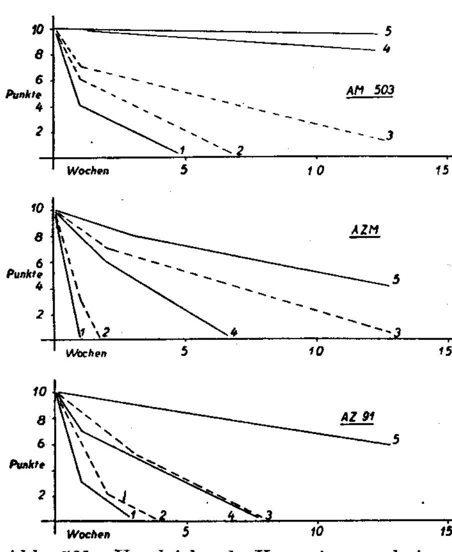



Abb. 561. Vergleichende Korrosionsergebnisse.
1 = unbehandelt, metallisch,
2 = Bichromat-Salpetersäure-Beize,
3 = Bichromat-Salpetersäure-Beize + Einbrennlack E,
4 = LPW-Elomag + chemische Nachbehandlung,
5 = LPW-Elomag + Einbrennlack E.

Die Imprägnierbarkeit der anodisch hergestellten Oxydschichten bringt zugleich auch eine Anpassungsfähigkeit an verschiedene Erfordernisse der Technik, da außer Fett, Wachs und Lack für besondere Anwendungszwecke auch rein anorganische Nachverdichtungsmittel in Betracht kommen, deren nähere Beschreibung hier leider nicht möglich ist. Die graphische Darstellung (Abb. 561) über die Prüfungsergebnisse aus einer viele Hunderte von Versuchen umfassenden Entwicklungsarbeit zeigt recht anschaulich die hohen Fortschritte, die mit Hilfe der unter dem Namen LPW-Elomag-Verfahren zusammengefaßten Varianten der alkalischen Oxydationsbäder in bezug auf den Korrosionsschutz erreicht werden konnten.

Diese Kurven zeigen vergleichsweise die Korrosionsbeständigkeit verschieden

behandelter Teile aus den Legierungen AM 503, AZM und Spritzguß AZ 91. Die angeführten Werte entstammen Standkorrosionsversuchen mit 0,5proz. Kochsalzlösung. Die Korrosionsbeständigkeit ist in Punkten angegeben: 10 = vollständig unangriffen, 0 = vollständig zerfallen. Auch die im Wechseltauchgerät in 3proz. NaCl-Lösung durchgeführten Korrosionsversuche ergaben fast das gleiche Bild. Der Angriff bei dieser Beanspruchung ist bei Magnesium nur wenig stärker.

Wie ersichtlich, wird durch die elektrolytische Oxydation und anschließende Lackierung bei allen drei Legierungen eine wesentlich höhere Korrosionsbeständigkeit erreicht als bei Teilen, die nur mit der Bichromat-Salpetersäure-Beize behandelt und mit den gleichen Lacken überzogen wurden.

Versuchsstücke aus der Legierung AM 503, nach der Oxydation von 30 Minuten Dauer einmal mit Lack gespritzt und eingebrannt, zeigten nach dreimonatiger Prüfung kaum sichtbaren Korrosionsbeginn.

Die Versuche mit inzwischen neu entwickelten Verfahrensvarianten brachten als Ergebnis, daß die elektrolytisch oxydierten und in Lösungen bestimmter anorganischer Stoffe nachbehandelten Magnesiumteile in ihrer Korrosionsbeständigkeit nahe an die elektrolytisch oxydierten und mit Lack imprägnierten Teile herankommen. Der Verlauf der Korrosionsprüfung berechtigt zu der Annahme, daß die Kombination beider Verfahren noch bessere Gesamtergebnisse liefert.

### 10. Fehlerhafte Schutzschichten.

Anlaß zu fehlerhafter Bearbeitung geben vor allem unreine und ungleichmäßig gebeizte Oberflächen, sowie Einschlüsse bei Gußstücken, Poren im Grundmaterial und Einschlüsse von Schweißmitteln. Soweit Fehler in der Handhabung des Verfahrens vorliegen, dürften diese in erster Linie zurückzuführen sein auf zu hohe Stromdichten, ungleichmäßige Badtemperatur, schlechte Kontakte, Gasblasenansatz und zu lange Einhängezeiten. Werden solche Mängel an den Schutzschichten erkannt, so hat ein Ablösen der Schicht in der „C“-Beize zu erfolgen, wenn eine Neubearbeitung in Hinsicht auf die Maßhaltigkeit zulässig ist.

## V. Beständigkeit der Elomagbäder.

Die Zusammensetzung der Elomagbäder ändert sich zum Teil durch die Einwirkung der Kohlensäure der Luft, zum Teil durch das Herausarbeiten im Bade und das Heraustragen von Badflüssigkeit. Eine Überwachung der Badzusammensetzung ist auf dem Wege der Titration möglich. Auf Grund der erhaltenen Resultate werden die erforderlichen Zusätze an Regenerierungs- oder Verstärkungssalz errechnet. Eine Anreicherung an Magnesium findet nicht statt, da das Magnesium in dem Elektrolyten unlöslich ist. Die sich im Bade auflösenden Legierungsbestandteile (Aluminium und Zink) üben keinen schädlichen Einfluß aus.

## VI. Kosten des Verfahrens.

Die Selbstkosten einschließlich Strom- und Materialverbrauch, Arbeitslohn, Amortisation, Verzinsung und Lizenz betragen im Eigenbetrieb und bei Serienfabrikation je nach Schichtstärke etwa 1,— bis 3,— RM pro $m^2$ behandelte Oberfläche. Der Materialverbrauch ist äußerst gering, weil kein „Anodenmaterial“, wie bei galvanischen Veredlungsverfahren, auch keine teuren Elektrolytzusätze benötigt werden. Er setzt sich lediglich zusammen aus Spülverlusten, Verbrauch an Aufhängestellen und, im Falle nachträglicher Färbungen, aus der Ergänzung der verbrauchten Farblösungen. Die periodische Regenerierung des Elektrolyten ist mit geringen Kosten verbunden.

### VII. Anwendungsgebiete.

Das LPW-Elomag-Verfahren eröffnet neue Perspektiven für jeden Magnesium verarbeitenden Betrieb und insbesondere für folgende Industrien:

Flugzeugindustrie; Werften; Kraftwagen-, Motorrad- und Fahrradindustrie; Maschinen-, Apparate- und Instrumentenbau; feinmechanische, Uhren- und optische Industrie; Elektro- und Radioindustrie; Beschlag-, Metallwaren- und Schreibmaschinenindustrie usw.

## 4. Chemische Oxydation des Magnesiums.

Das im vorstehenden Kapitel beschriebene elektrolytische Oxydationsverfahren liefert Oxydschichten von beachtlicher Dicke, die bei geeigneter Wahl des Elektrolyten und der chemischen Nachbehandlungsart selbst eine gute Schutzschicht abgeben und deren Wirksamkeit sich durch Lackimprägnierung noch steigern läßt. Auf Seite 1039 wurde bereits kurz auf die rein chemische Erzeugung einer dünnen Schutzhaut hingewiesen, die als gewisser Schutz für den Transport zur verarbeitenden Industrie oder zur Lagerhaltung von Mg-Teilen oder schließlich als Lackgrundlage Verwendung gefunden hat. Da dieses Verfahren auch heute noch in großem Umfange angewandt wird, ist es zweckmäßig, nicht nur diesen Prozeß zu beschreiben, sondern zugleich auch einen Überblick über die übrigen rein chemischen Verfahren zu geben.

Unter den bisher bekanntgewordenen, zumeist durch Patente geschützten Verfahren sind zwei Gruppen zu unterscheiden, solche mit alkalisch reagierenden Lösungen und solche mit sauren Lösungen. Lösungen mit einem Gehalt an freiem Alkali sind jedoch wesentlich weniger anzutreffen, was in Hinsicht auf die chemische Beständigkeit des Magnesiums gegenüber diesen Stoffen auch nicht verwunderlich ist.

Das DRP. 412020[1]) empfahl eine Behandlung der Mg-Teile in einer stark konzentrierten alkalischen Lösung, der Sauerstoff abgebende Stoffe, wie z. B. Salpeter oder Eisenoxydhydrat, zugefügt werden sollen. Nach diesen Angaben soll sich bei einer Arbeitstemperatur von 110–120° eine starke Oxydschicht bilden. Die Nachprüfung ergab, daß die tatsächlich auftretende Schichtbildung nicht an das Vorhandensein der Sauerstoff abgebenden Substanz, sondern in erster Linie an die Konzentration der Lösung und damit die erreichbare Temperatur gebunden ist. Bekanntlich führt jede Auflösung von Salzen oder dergleichen zu einer Steigerung des Siedepunktes über 100°. Nachfolgend einige Beispiele:

| NaOH g/l | $NaNO_3$ g/l | Siedepunkt °C | NaOH g/l | $NaNO_3$ g/l | Siedepunkt °C |
|---|---|---|---|---|---|
| 50 | 100 | 103 | 150 | 300 | 114 |
| 50 | 500 | 110 | 150 | 500 | 120 |
| 150 | 50 | 112 | 500 | 100 | 132 |

In den erstgenannten fünf Lösungen ist eine geringe Schichtbildung erst nach einstündiger Behandlung zu beobachten, bei kürzeren Zeiten nur eine Verfärbung der Oberfläche. Eine wirklich meßbare Schichtausbildung von etwa 10–15 μ Dicke trat erst bei einer Konzentration von 500 g/l NaOH und nach 30 Minuten Eintauchdauer ein.

[1]) Vom 5. 7. 1923; J. B. Soellner Nachf. A.-G., Nürnberg.

B. BLUMENTHAL und H. HADENFELDT geben im DRP. 663988 vom 25. 10. 1934 an, daß bereits das Kochen in 4proz. salzfreier Natronlauge genüge, um einen Schutzüberzug auf Magnesium und seinen Legierungen zu erhalten.

CH. BOULANGER[1]) nannte als brauchbare Lösung eine solche aus alkalilöslichen Metallsalzen, wie z. B. Wolframaten oder Molybdaten, wobei jedoch Schutzschichten abgeschieden werden sollen, die aus den niederwertigen Oxyden dieser Schwermetalle bestehen.

Schutzüberzüge aus Magnesiumammoniumphosphat lassen sich gleichfalls durch stromlose Behandlung in Lösungen von Ammoniumphosphat mit hohem Ammoniaküberschuß bei hoher Badtemperatur erhalten. Die $p_H$-Zahl beträgt dabei 9,3 bis höchstens 11,0.

Die zweite Gruppe der zur chemischen Oxydation benutzten Lösungen besitzt einen mehr oder weniger hohen Gehalt an freien Säuren, die Mehrzahl von ihnen zugleich einen Gehalt an Alkalibichromat.

Der erste Vorschlag in der deutschen Patentliteratur erschien bereits 1922 in einem Patent der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt/M.[2]). Nach diesem Verfahren sollten gewisse Farbwirkungen neben einer Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit erzielt werden. Die benutzten Lösungen enthalten beispielsweise

für eine Braunfärbung:

| | |
|---|---|
| Natriumbichromat | 350 g |
| Kupfernitrat | 94 g |
| Salpetersäure (1,36) | 100 g |
| Wasser | 9500 g |

für eine Schwarzfärbung:

| | |
|---|---|
| Natriumbichromat | 37,5 g/l |
| Salzsäure (1,16) | 123 cm³/l. |

Da nun mit der zunehmenden Ausnutzung des Magnesiums als Konstruktionswerkstoff die Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit am meisten interessierte, traten die Farbwirkungen sehr bald in den Hintergrund. Die heute verwendeten Lösungen zur chemischen Oxydation weisen daher nur noch selten einen Gehalt an Schwermetallsalzen auf.

Die größte Verbreitung hat die salpetersaure Bichromatbeize gefunden. Sie wird vielfach kurz BS-Beize genannt.

Die Lösung wird hergestellt aus jeweils

| | |
|---|---|
| Kaliumbichromat | 18 kg |
| Salpetersäure, chem. rein, spez. Gewicht 1,4 = 42° Bé | 30 l |
| Wasser | 70 l. |

Als Badbehälter eignen sich Steinzeugwannen oder mit säurefesten Fliesen ausgemauerte Eisenbehälter.

Das Ansetzen erfolgt am besten in der Weise, daß das Beizgefäß zunächst mit der angegebenen Menge Wasser gefüllt und dann die benötigte konzentrierte Salpetersäure langsam zugesetzt wird. Diese verdünnte Säure zeigt bei 20° ein spezifisches Gewicht von 1,140 = 17,7° Bé. Das hierauf folgende Auflösen des Kaliumbichromates erfordert einige Zeit und kann durch Umrühren beschleunigt werden.

Dem Eintauchen der Gegenstände hat eine Entfettung, am besten durch Abkochen mit einer P 3-Lösung (50–60 g/l), vorauszugehen. Etwaige Lack- oder

[1]) F.P. 679011 vom 10. 11. 1928.

[2]) DRP. 354281 vom 30. 8. 1919.

Farbanstriche sind vor der P 3-Behandlung mit einem Lacklösungsmittel abzuwaschen. Diese Vorbehandlung ist in Hinsicht auf die nur 5–45 Sekunden betragende Beizdauer von besonderer Wichtigkeit, da bei fettigen oder verschmutzten Oberflächen eine allseitig gleichmäßige Oxydation nicht eintritt. Das Magnesium färbt sich beim Eintauchen in diese Lösung je nach der Legierung messingartig bis braun und erhält dabei einen dünnen Überzug, der eine passivierende Wirkung ausübt. Spritzgußteile werden jedoch fast immer grau. Die Dicke des Überzuges ist unter dem Mikroskop noch nicht meßbar. Da stets Magnesiummetall während der Behandlung in Lösung geht und ein Teil der Säure verbraucht wird, richtet sich die Beizdauer nach dem Alter und dem Säuregehalt des Bades. Das Beizen ist solange auszudehnen, bis Gasblasen aufsteigen. Die Lösungstemperatur soll 25° möglichst nicht überschreiten, weshalb bei großen Mengen zu behandelnder Gegenstände entsprechend große Beizen anzusetzen sind. Das Eintauchen der zu beizenden Ware darf nur mit Hilfe von Aluminiumkörben (bei Kleinteilen) oder Aluminiumdrahthaken vorgenommen werden. Die beim Beizen entwickelten Dämpfe sind gesundheitsschädlich, weshalb jede Beizanlage mit einer gut wirkenden Absaugung auszurüsten ist. Die BS-Beize wird angewandt für Magnesiumgußteile, sowie auch für Schmiedestücke und Bleche. Jedoch ist zu bemerken, daß sich nicht alle vorkommenden Mg-Legierungen mit Erfolg nach diesem Verfahren behandeln lassen. Am günstigsten ist das Ergebnis bei aluminium- und zinkhaltigen Legierungen.

Die bereits erwähnte hohe Reaktionsfähigkeit des Magnesiums und die Materialauflösung an sich führen zu einem beachtlichen Materialangriff. Aus diesem Grunde kann die BS-Beize nur dort angewandt werden, wo eine Maßhaltigkeit nach der Behandlung nicht gefordert wird. Bei der normalen BS-Beizung beträgt die Durchmesserabnahme etwa 0,01 mm bei 10 Sekunden Beizdauer.

Der beim Arbeiten entstehende Verlust an Beizflüssigkeit und die Veränderung der Beizzusammensetzung sind durch analytische Kontrolluntersuchungen zu ermitteln und auszugleichen.

Im Anschluß an das Beizen werden die Gegenstände gründlich in fließendem Wasser gespült. Zwecks rascher Trocknung und Neutralisation schließt sich eine Behandlung mit heißem Wasser an, dem 2 g/l Kaliumbichromat zugesetzt werden. Hierauf folgt restlose Austrocknung bei etwa 60° auf einer Heizplatte oder im Trockenschrank.

Punkt- oder strichgeschweißte Magnesiumteile oder solche mit starker Gußhaut können in 10proz. Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,055 = 7,5° Bé) vorgebeizt werden.

Alle Magnesiumgegenstände, bei denen die Bedingung zur Maßhaltigkeit vorliegt, also z. B. mechanisch bearbeitete Teile, werden nicht in der vorbeschriebenen Lösung behandelt, sondern in einer unter der Kurzbezeichnung BM-Beize bekannten Lösung von

| | |
|---|---|
| Alkalibichromat . . . . . . . . . . . . . | 40 g/l |
| Magnesiumsulfat . . . . . . . . . . . . . | 60 g/l, |

die in Eisen- oder Aluminiumbehältern angesetzt werden kann. Sämtliche Magnesiumteile müssen auch vor dem Einbringen in die BM-Beize gründlich entfettet werden. Das in der Lösung enthaltene Sulfat wirkt gegenüber der in der BS-Beize benutzten Salpetersäure nur als schwaches Aktivierungsmittel. Die erzielte, etwas stärkere Schutzschicht (etwa 3–5 $\mu$) weist ein dunkelbraunes bis schwarzes Aussehen auf. In der Kälte muß die Behandlungsdauer auf etwa zwei Stunden ausgedehnt werden, bei höherer Temperatur (80–90°) genügen etwa 30 Minuten. Eine weitere Beschleunigung des Prozesses im kalten Bade ist möglich durch „Kurz-

schließen“ der Magnesiumteile mit gleichzeitig eingehängten Eisen- oder Zinkplatten.

Das Bad kann durch Zugabe von etwas Schwefelsäure und Bichromat wieder aufgefrischt werden, sobald seine Wirksamkeit nachläßt, was zumeist schon an der Farbe der gebildeten Schutzschicht zu erkennen ist.

Einige andere, zumeist zur Zeit weniger ausgenutzte, zum Teil im Ausland entwickelte chemische Oberflächenbehandlungsverfahren nennen als geeignete Bäder Lösungen von

Schwermetallphosphaten und Alkalibichromat (Tréfileries et Laminoirs du Havre: F.P. 830839 vom 15. 12. 1937),
Alkalisulfat und Alkalibichromat (H. SUTTON und L. F. LE BROCQ: E.P. 353415 vom 14. 4. 1930),
Natriumphosphat und Alkalibichromat (The Dow Chemical Co., Midland: A.P. 1947122 vom 13. 2. 1934),
Manganphosphat (L. RENAULT: F.P. 805551 vom 29. 4. 1936),
Chromsulfat und Alkalibichromat (The Dow Chemical Co., Midland: A.P. 2138794 vom 29. 11. 1938; = E.P. 506836),
Einfachen oder komplexen Fluoriden (Soc. Continentale Parker: F.P. 732230 vom 27. 4. 1931).

## 5. Elektrolytische Oxydation des Eisens.

### 1. Allgemeines.

Während das Aluminium und seine Legierungen schon seit einer Reihe von Jahren durch elektrolytisch erzeugte Oxydschichten gegen Korrosion weitgehend geschützt werden können, ist die Entwicklung auf dem Gebiete des Eisens noch nicht soweit vorgeschritten. Hier hat man gegen ähnliche Schwierigkeiten zu kämpfen, wie sie zum Teil auch heute noch bei der Oxydation des Magnesiums und seiner Legierungen auftreten.

Der Hauptgrund für dieses unterschiedliche Verhalten ist darin zu suchen, daß die Oxydschichten auf Aluminium, und zwar bereits die durch Luftoxydation erzeugten Schichten, einen verhältnismäßig dichten Überzug bilden, was von den meisten natürlichen und künstlichen Oxydschichten auf Eisen nicht behauptet werden kann. Daß die Bildung korrosionsschützender Oxydschichten auch auf Eisen grundsätzlich möglich ist, beweisen zahlreiche kunstgewerbliche Arbeiten aus früheren Jahrhunderten, welche ohne einen besonderen Oberflächenschutz die Zeit und die Unbilden der Witterung überdauert haben. Jede Bestrebung, welche darauf abzielt, Eisen durch die absichtliche Erzeugung einer Oxydschicht gegen Korrosion zu schützen, wird deshalb versuchen müssen, diesen von der Natur im Laufe längerer Zeit gebildeten Schutzüberzug auf künstlichem Wege nachzuahmen.

Während die ersten Versuche zur elektrolytischen Eisenoxydation bis zum Jahre 1920 zurückreichen, hat man sich diesem Gebiet erst in den letzten Jahren wieder mit verstärktem Interesse zugewendet.

### 2. Patente.

Die Italiener T. RONDELLI (Turin) und Q. SESTINI (Bergamo) erhielten wohl die ersten Patente auf dem Gebiete der elektrolytischen Eisenoxydation. Der Inhalt der hierauf bezüglichen Reichspatente wird nachfolgend wiedergegeben:

Das DRP. 349228 vom 2. 7. 1920 beschreibt ein „Verfahren zum Oxydieren von Oberflächen aus Eisen und Stahl, wobei die zu oxydierende Oberfläche in einem

heißen, konzentrierten alkalischen Elektrolyten als Anode dient, dadurch gekennzeichnet, daß das Bad so konzentriert ist, daß es bei mindestens 135° siedet und daß die Oxydation bei einer Temperatur oberhalb 130° durchgeführt wird". Die Stromdichte beträgt 10–15 A/dm².

Ausführungsbeispiel: Es wird eine Lösung von Ätznatron in solcher Konzentration hergestellt, daß sie bei etwa 160° siedet. Diese Lösung wird auf eine Temperatur von 145–150° erhitzt, der zu färbende Gegenstand eingebracht und anodisch mit 10 A/dm² behandelt. Die Oberfläche nimmt innerhalb weniger Sekunden eine violettblaue Färbung an, wenn der Gegenstand klein ist. Bei größeren Gegenständen ist eine entsprechend längere Behandlungsdauer erforderlich, nämlich bis der Gegenstand die Temperatur des Bades angenommen hat. Der getrocknete Gegenstand wird zweckmäßigerweise bei 150–160° in Olivenöl oder eine Mischung aus Leinöl und Mineralöl getaucht.

Das DRP. 356079 vom 2. 7. 1920 beschreibt ein „Verfahren zum Färben metallischer Oberflächen insbesondere aus Kupfer und Eisen durch anodische Oxydation in einer erhitzten starken Lösung eines fixen Alkalis, z. B. von Ätznatron, die Kupfer enthält, dadurch gekennzeichnet, daß als Elektrolyt eine gesättigte Lösung einer Kupferverbindung in Alkali benutzt wird, die eine Dichte von 1,3–1,5 hat".

Ausführungsbeispiel: Kupferoxyd wird bis zur Sättigung in einer Ätznatronlösung gelöst, die etwa bei 120–130° siedet. In das so erhaltene Bad wird ein Gegenstand aus Eisen bei einer Temperatur von 90–130° eingetaucht und der anodischen Oxydation bei einer Stromdichte von nicht mehr als 5 A/dm² unterworfen. Nach etwa 5–20 Minuten Behandlungsdauer wird das Eisen je nach seiner Beschaffenheit und dem Zustand der Oberfläche tief blauschwarz gefärbt.

Die nächsten Patente auf dem Gebiet der elektrolytischen Eisenoxydation fallen in eine spätere Zeit.

Das DRP. 674786[1]) beschreibt ein Verfahren zum Erzeugen von oxydischen Schutzschichten auf Gegenständen aus Eisen und Stahl durch anodische Oxydation in erhitzten, Alkalilaugen enthaltenden Elektrolyten, dadurch gekennzeichnet, daß ein Bad verwendet wird, welches aus einer 10- bis 35proz. und 50–100° warmen Alkalihydroxydlösung besteht, der eine geringe Menge von Borsäure, vorzugsweise 0,75%, zugesetzt ist. Vorteilhaft wird dabei eine Badspannung von 1–6 V, vorzugsweise 2,2 V, und eine Stromdichte von 1–25 A/cm², vorzugsweise 6 A/cm², verwendet. Dem Elektrolyten können mit Vorteil noch Puffersubstanzen, wie Alkaliborat, -arsenat, -acetat, -aluminat und -oxalat in geringer Menge, vorzugsweise weniger als 5%, zugesetzt werden. Durch das Verfahren wird eine stahlblaue, festhaftende oxydische Schicht erzielt, deren Poren mit anorganischen oder organischen Nachdichtungsmitteln bzw. Farbstoffen oder Lackanstrichen verschlossen werden können.

Ausführungsbeispiel: Ein Eisenteil wird in 35proz. Natronlauge mit 0,25% Borsäurezusatz bei einer Stromdichte von 6 A/cm² und einer Spannung von 2 V 40 Minuten lang anodisch oxydiert. Es wird hierbei eine dunkelbraune, festhaftende Schicht von einer Stärke von 0,002 mm erhalten, die nach Abdichtung der Poren mit Chromgelatine oder Fetten bzw. Wachsen einem Korrosionsversuch im Salzsprühnebel drei Tage lang standhält.

Die Patentanmeldung S 127887[2]) beschreibt ein „Verfahren zur Erzeugung von Schutzschichten auf Eisen oder Eisenlegierungen in einer alkalischen Lösung, die Zusätze starker Oxydationsmittel, wie Chromate, Chlorate, Borate oder dergleichen enthält, dadurch gekennzeichnet, daß der zu behandelnde Gegenstand aus Eisen oder einer Eisenlegierung der Einwirkung eines Wechselstroms ausgesetzt wird,

---

[1]) Vom 26. 1. 1938; Bernhard Berghaus, Lübeck (Erf. G. Zapf, Lübeck).

[2]) Klasse 48a, ang. 1. 7. 1937, bek. gem. 13. 7. 1939; Siemens & Halske A.-G., Berlin (Erf. H. Prellinger).

wobei die Elektrolyttemperatur bei etwa 60–80° liegt und die Stromdichte während der Hauptzeit der Behandlung mindestens 30 A/dm², zweckmäßig 30–150 A/dm², beträgt". Es empfiehlt sich, hierbei die Stromdichte bei Beginn der Oxydation zur Vermeidung von Gasentwicklung niedriger zu halten und erst nach einigen Minuten auf ihren vollen Betrag zu bringen.

Ausführungsbeispiel: Eiserne Gegenstände, deren Oberfläche geschützt werden soll, werden ohne besondere Vorbehandlung hinsichtlich Entfettung als Elektroden in das Bad eingetaucht und 10–20 Minuten mit Wechselstrom behandelt. Die Anfangsstromdichte beträgt 20 A/dm² und wird nach einigen Minuten auf den konstanten Wert von 80 A/dm² gebracht. Die Badtemperatur beträgt 80°. Das Bad selbst besteht aus einer Lösung von 300 g/l Natriumhydroxyd, 90proz., und 30 g/l Natriumchromat.

Das DRP. 685631[1]) beschreibt ein „Verfahren zur Herstellung von Korrosionsschutzschichten auf Eisenmetall, dadurch gekennzeichnet, daß die Gegenstände anodisch in einem alkalischen Elektrolyten behandelt werden, in dem alkalilösliche, aber wasserunlösliche Celluloseäther gelöst sind". Man kann auch Gemische von Celluloseäthern verwenden.

Ausführungsbeispiel: Zur Erzeugung von Oxydschichten auf Eisen dient beispielsweise ein Bad, das 2proz. an Natronlauge und 1proz. an alkalilöslicher, wasserunlöslicher Methylcellulose ist. Als Kathode kann ebenfalls ein Eisenblech verwendet werden. Das zu schützende Werkstück aus Eisen wird als Anode eingehängt und mit einer Stromdichte von 1–5 A/dm² bei 50–80° behandelt, wobei eine Einhängezeit von wenigen Minuten genügt.

Das DRP. 692124[2]) beschreibt ein „Verfahren zur elektrolytischen Oxydation der Oberfläche von Gegenständen aus Eisen und Stahl oder sonstigen Eisenlegierungen in alkalischen Bädern, dadurch gekennzeichnet, daß die Gegenstände anodisch in Bädern behandelt werden, welche Lösungen der Erdalkalihydroxyde darstellen". Neben den Erdalkalihydroxyden können die Bäder auch Alkalihydroxyd und Borsäure enthalten. Die Behandlung erfolgt bei 50–110° mit Stromdichten von 1–20 A/dm².

Ausführungsbeispiel: Eine in der Hitze gesättigte Lösung von Strontiumhydroxyd wird mit 20 g/l Ätznatron und 3 g/l Borsäure versetzt. In dieser Lösung erhält man durch anodische Oxydation bei 95° und 5–10 A/dm² in 60 Minuten einen schwarzroten Niederschlag. An Stelle von Strontiumhydroxyd kann man natürlich auch Calciumhydroxyd oder Bariumhydroxyd verwenden.

### 3. Ausblick.

Die Mehrzahl der beschriebenen Verfahren gibt Stromdichten an, die sich wegen ihrer Höhe der praktischen Auswertung dieser Verfahren hindernd in den Weg stellen; Stromdichten von 80 A/dm² oder gar 6 A/cm² dürften für industrielle Zwecke wohl niemals in Frage kommen. Doch gibt es heute bereits Arbeitsverfahren, welche die Herstellung brauchbarer Oxydschichten mit Arbeitsstromdichten von 1–2 A/dm² möglich machen.

Da die erzeugte Oxydschicht viel edler als das Grundmetall ist, gewährleistet sie ähnlich wie Kupfer nur dann einen ausreichenden Korrosionsschutz, wenn sie dicht und porenfrei vorliegt; letzteres würde eine Schichtstärke von mindestens 15–25 μ und die Möglichkeit einer chemischen Nachdichtung erfordern. Infolge der besonderen Eigenschaften des Eisens gelang es bis heute noch keinem Verfahren, festhaftende Schichten zu erhalten, die stärker sind als 8–9 μ. Andererseits zeigt die metallische Natur festhaftender Oxydschichten nur wenig Neigung, Nachdich-

---

[1]) Vom 22. 5. 1938; K. Schwabe, Berlin.

[2]) Vom 10. 3. 1939; Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig (Erf. R. Springer u. E. Schröder).

tungsmittel aufzunehmen, sehr zum Unterschied von den Oxydschichten des Aluminiums und Magnesiums.

Das Problem der Eisenoxydation wird gelöst sein, wenn es gelingt, 15–25 μ starke, harte und gleichzeitig nachdichtungsfähige Schichten zu erzeugen.

# 6. Chemische Oxydation des Eisens.

## I. Das Färben von Eisen und Stahl.

Durch Oxydation der Metalloberfläche wird ein Oberflächenschutz unter gleichzeitiger Färbung erreicht. Da es sich hierbei um keine Fremdschicht handelt, treten maßliche Veränderungen nicht auf. Nachteilig ist lediglich, daß die geringe Schichtstärke keine vollkommene Schutzwirkung ausübt und gegenüber reibender Abnutzung nur eine geringe Haltbarkeit aufweist. Durch Imprägnierungsmittel, wie sie beispielsweise Öl und Paraffin darstellen, kann die Schutzwirkung erhöht werden.

Die durch Erhitzen des Eisens und Stahles erzielten Anlauffarben lassen sich mit Ausnahme des „Bläuens" schwierig gleichmäßig herstellen, so daß man chemische Färbemethoden bevorzugt. Das Bläuen durch Erhitzen wendet man lediglich noch bei kleineren Stahlteilen an, wofür über Feuer rotierende Trommeln Verwendung finden. Häufiger ist die Verwendung von sogenannten Blaubeizen oder Salzschmelzen sowie Blausud. Durch Tauchen in eine Lösung von der Zusammensetzung

| | |
|---|---|
| Ferricyankalium . . . . . . . . . . . . . | 5 g/l |
| Eisenchlorid . . . . . . . . . . . . . . . | 5 g/l |

wird eine gleichmäßige Blaufärbung erzielt. Auch durch Auftragen einer Lösung von Ferrocyanwasserstoffsäure, gemischt mit Leinölfirnis unter Zusatz von Terpentinöl und Benzol, wird nach Verdunsten des Lösemittels eine Blaufärbung hinterlassen.

Ein gleichmäßiges Blau, besonders auf Massenartikeln aus Stahl, wie Schreibfedern, Kettengliedern, Zug- und Druckfedern u. ä., erhält man mit der sogenannten Blauoxydmasse[1]). Die aus Sauerstoff abgebenden Salzen bestehende Masse wird in einem geschweißten Stahlblechtopf geschmolzen. In eisernen Sieben taucht man die Gegenstände in die geschmolzene Masse ein und bringt sie anschließend in kaltes Wasser, wo sich das anhaftende Salz sofort löst, ohne daß hierbei das erzielte schöne Blau eine Beeinträchtigung erfährt.

Als Blausud ist eine Zusammensetzung von

| | |
|---|---|
| Natriumthiosulfat . . . . . . . . . . . | 240 g/l |
| Bleiacetat . . . . . . . . . . . . . . . | 25 g/l |
| Weinstein . . . . . . . . . . . . . . . | 30 g/l |

bei einer Temperatur von etwa 80° bekanntgeworden.

Unter Brünieren versteht man nicht allein die Braunfärbungen von Eisen, sondern auch für die Schwarzfärbungen wird dieser Ausdruck allgemein angewendet. Während früher die Brünierung hauptsächlich in der Waffen- und Uhrenindustrie Anwendung fand, wurde durch Vereinfachung und Verbesserungen die Voraussetzung zur Brünierung von Massenartikeln der verschiedensten Zweige der eisenverarbeitenden Industrie geschaffen.

Die Brünierverfahren stellen Metallfärbungen dar, bei welchen auf der Oberfläche eine Eisenoxyduloxydschicht erzeugt wird. Die älteren Verfahren sehen zur Erzeugung der grau-schwarzen Schicht starkes Erhitzen des Eisens vor. Durch Glühen, wobei man abwechselnd oxydierend und reduzierend glüht, d. h. in einem geschlosse-

[1]) Hersteller: Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig.

nen Ofen unter Verwendung von sauerstoffreichen und sauerstoffarmen Gasen abwechselnd erhitzt, können Schutzschichten erzielt werden, die stärkeren chemischen und mechanischen Beanspruchungen gewachsen sind. Nachteilig sind die Materialbeeinflussungen infolge der erforderlichen hohen Temperaturen (800–900°) und die benötigten großen Ofenanlagen.

Auch durch das Abbrennen mit Öl erhält man auf Eisen eine schwarze Oberflächenschutzschicht. Die hierbei auftretenden Temperaturen betragen etwa 300°. Besondere Einrichtungen sind für dieses Verfahren nicht erforderlich. Als Abbrennöl ist Leinöl, das gleichmäßig in einer dünnen Schicht aufgetragen wird, geeignet. Das Verkohlen der aufgebrannten Ölschicht geschieht am zweckmäßigsten über einem Holzkohlen- oder gut durchgebrannten Koksfeuer.

In der Waffenindustrie verwendet man vielfach zum Braunfärben, vorwiegend von Gewehrläufen, Antimon-(3)-chlorid (Antimon-Butter) und Olivenöl. Die aus etwa 1 Gewichtsteil Antimon-(3)-chlorid und 3 Gewichtsteilen Olivenöl durch Erwärmen hergestellte Paste wird mit einem Lappen auf den Lauf aufgetragen und etwa 24 Stunden darauf belassen. Anschließend wird der sich bildende Rost abgerieben und die Auftragung mit Paste so oft wiederholt, bis ein gleichmäßig dunkler Farbton erreicht ist. Die aus Eisenoxyd und Antimon bestehende Schicht wird mit Leinöl nachbehandelt oder mit einer auf Wachs abgezogenen Bürste geglänzt.

Durch Erhitzen der Eisen- bzw. Stahlgegenstände auf etwa 200–220° nach vorherigem Auftragen der genannten Paste wird die Brünierung beschleunigt. Es genügt ein Erhitzen von einigen Minuten Dauer und höchstens zweifaches Auftragen, um den gleichen Effekt zu erhalten. Anwendbar ist das Heißverfahren nur für kleinere Gegenstände, welche sich leicht gleichmäßig erwärmen lassen, andernfalls das Braun fleckig ausfällt.

Auch mit einer Paste aus 3 Teilen Zinkchlorid und 2 Teilen Olivenöl werden Braunfärbungen vorgenommen.

Andere Verfahren gehen von Eisenchloridlösungen aus, die, um die Wirkung zu beschleunigen, mit Salz- oder Salpetersäure angesäuert werden, teils auch geringe Zusätze von Metallsalzen erhalten.

Für Schwarzfärbungen kann eine scharfe Trennung von den genannten Braunfärbeverfahren nicht vorgenommen werden. Auch hier bedient man sich teilweise des sogenannten Anrostverfahrens, oder man stellt die schwarzen Oxydschichten durch Eintauchen in geschmolzene Salzmischungen her. In neuerer Zeit findet besonders für die Massenbrünierung (Schwarzoxydierung) das Tauchbrünierverfahren Anwendung.

Die Anrostverfahren, welche vorwiegend in der Uhrenindustrie für Gehäuse, Uhrenschalen und dergleichen Benutzung finden, sind in ihrer Zusammensetzung und Konzentration verschieden. Bekannt sind sie unter den Namen Schweizer-Matt, Schweizer-Schwarz und Schweizer-Oxyd. (Die Namen dürften von der Anwendung in der Schweizer Uhrenindustrie herrühren.)

Die zur Anrostung verwendeten Lösungen setzen sich meist aus Eisenvitriol und Eisenchlorid oder Eisenchlorür unter Zugaben von Kupfer- oder Quecksilbersalzen und etwas Alkohol zusammen. Mitunter enthalten sie auch Zusätze von Salz- und Salpetersäure und Antimonsalzen.

Eine derartige Beize wird unter der Bezeichnung „Ferroxydin“ in den Handel gebracht[1]). Die Arbeitsweise soll als Beispiel hier geschildert werden: Die Beize wird mit einem Schwamm auf die gut entfetteten, zunder- und rostfreien Gegenstände aus Stahl und Eisen dünn aufgetupft, wobei sich keine Tropfen bilden

[1]) Hersteller: Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig.

dürfen, da diese leicht Flecken erzeugen. Nach dem Bestreichen läßt man die Lösung bei mäßiger Zimmertemperatur eintrocknen und 10–12 Stunden auf die Teile einwirken. Anschließend hängt man die Gegenstände etwa $^1/_2$ Stunde lang in ein Gefäß mit kochendem Wasser und trocknet sie hinterher durch leichtes Erwärmen auf etwa 40–50°, bis alle Feuchtigkeit aus den Poren verschwunden ist. Schließlich kratzt man die Teile mit einer trockenen Zirkularkratzbürste aus gewelltem Draht von 0,08–0,1 mm Drahtdurchmesser und 100–150 mm Bürstendurchmesser bei 800–1000 U/min durch, bis man einen gleichmäßig schwarzen, matten Überzug erhält. Durch vorheriges Mattieren der Teile im Sandstrahlgebläse genügt meist das einmalige Auftragen von Ferroxydin, um die richtige Farbe hervorzubringen. Zur Erzeugung einer tieferen, schwarzen Färbung ist jedoch ein zweimaliges Auftragen erforderlich. Zur Porenfüllung taucht man die erwärmten Gegenstände in eine warme Lösung aus gleichen Teilen Paraffin und Paraffinöl und reibt mit einem weichen Lappen, bis sie den nötigen Glanz erhalten haben.

Nach einer älteren Vorschrift benetzt oder taucht man die Gegenstände in eine Flüssigkeit von

| | |
|---|---|
| Eisenvitriol | 30 g/l |
| Eisenchlorid | 15 g/l |
| Kupfervitriol | 12 g/l |
| Alkohol, absolut | 50 g/l. |

Nach Wogrinz wird eine Lösung wie folgt empfohlen:

| | |
|---|---|
| Eisenchlorür, krist. | 70 g/l |
| Eisenchlorid | 10 g/l |
| Quecksilberchlorid | 2 g/l |
| Salzsäure | einige Tropfen. |

Die durch Schleifen, Entfetten oder im Sandstrahlgebläse mattierten, vorbehandelten Gegenstände werden nach sorgfältigem Abspülen und Trocknen mit der Lösung durch einen Schwamm oder Wattebausch gleichmäßig befeuchtet und 20–30 Minuten in einen bis auf höchstens 100° erwärmten Trockenschrank gebracht. Anfänglich belegen sich die mit der Flüssigkeit benetzten Gegenstände mit einem schwarzgrünen Belag, der später in braunroten Rost übergeht. Anschließend werden die Gegenstände etwa 20–30 Minuten der Einwirkung von Wasserdampf ausgesetzt, wobei der Rost in schwarzes Eisenoxyduloxyd übergeht, dann bringt man sie weiter etwa 15–20 Minuten in kochendes Wasser.

Zur Vertiefung der Färbung kann dem Wasser etwas Blauholzextrakt zugesetzt werden. Das nachfolgende Kratzen erfolgt naß mit einer feinen Zirkular-Stahldrahtbürste. Das Verfahren wird meist zwei- bis dreimal wiederholt, um das Mattschwarz zu verstärken. Zuletzt werden die trockenen Gegenstände in heißem Leinöl oder Paraffin behandelt. Für die fabrikationsmäßige Durchführung dieses Verfahrens verwendet man gasbeheizte Brünierschränke, die in Trocken-, Heißdampf- und Heißwasserkammern unterteilt sind.

Ein anderes bekanntes Schwarzfärbeverfahren für Eisen- und Stahlgegenstände ist das Eintauchen in Salzschmelzen. Die Zusammensetzung ist unterschiedlich. Vielfach arbeitet man mit Gemischen von Ätznatron und Salpeter oder mit salpetersaurem Kalium oder Natrium. Auch Gemische von Natriumnitrit und Natriumnitrat finden Verwendung. Durch Zusätze, wie Braunstein oder Natriumsuperoxyd, werden die Färbungen in ihrem Aussehen beeinflußt.

Die vollkommen trockenen und metallisch blanken Gegenstände werden an einem kräftigen Draht oder in einem Sieb in die erhitzte Salzschmelze unter Auf- und Abbewegen je nach Größe der Teile und Temperatur der Schmelze $^1/_4$ bis 2 Mi-

nuten eingetaucht. Nach beendeter Oxydierung wird sofort im Wasser gespült und in üblicher Weise getrocknet. Je nach Vorbereitung der Teile, ob auf Hochglanz poliert, blank gekratzt oder im Sandstrahlgebläse mattiert, wird ein glänzendes, mattes oder halbmattes Aussehen erreicht.

## II. Brünieren durch Tauchen in Lösungen.

Durch das Tauch-Brünierverfahren ist die direkte Herstellung einer tiefschwarzen Eisenoxyduloxydschicht, die die Maßhaltigkeit der Teile nicht verändert, bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen möglich. Die Einfachheit des Verfahrens gestattet die Brünierung größerer Mengen in einem Arbeitsgang und ermöglicht dadurch eine wirtschaftliche Anwendung für verschiedene Industriezweige.

Die verhältnismäßig dünnen Oxydschichten werden auf Eisen und Stahl durch Eintauchen in kochende Natronlauge mit Zusätzen von Oxydationsmitteln gebildet. Die Art der Zusätze ist verschieden, ohne daß dabei erhebliche Vorteile bezüglich Färbung, Temperatur und Behandlungsdauer erreicht werden. Zusammensetzungen von

Ätznatron,
Natriumnitrit,
sekundärem Natriumphosphat und
Wasser

ergeben ein gutes Schwarz. Temperatur: etwa 150°.

Auch eine Lösung von

| | |
|---|---|
| Ätznatron | 400 g |
| Salpeter | 10 g |
| Natriumnitrit | 10 g |
| Wasser | 600 g |

ergibt bei einer Temperatur von 120–130° innerhalb 15–30 Minuten eine Schwarzfärbung. An Oxydationsmitteln werden weiter verwendet:

Bichromat,
Permanganat,
Nitrate und
Chlorate.

Die zu schwärzenden Gegenstände sind vor dem Einbringen in das Brünierbad gut zu reinigen. Eine metallreine Oberfläche ist Voraussetzung für eine einwandfreie Brünierung. Je nach der Art der Verunreinigung ist vorher in heißer Lauge oder einem anderen Fettlösemittel zu entfetten oder in Schwefel- bzw. Salzsäure zu beizen. Festhaftende Oxydschichten sind durch Bürsten, Scheuern oder Sandstrahlen zu entfernen. Eine glänzende Schwarzfärbung wird durch vorheriges Polieren, eine matte bzw. halbmatte Färbung durch Sandstrahlen, Kratzen mit feuchtem Bimsmehl an Zirkularstahldrahtbürsten bzw. Scheuern in Trommeln mit Sand, Bimsmehl oder dergleichen erreicht. Grauguß, ebenso nichtrostender Stahl, ist für die Färbung ungeeignet. Kupfer, Zink, Messing und Zinn nehmen keine Färbung an, außerdem zerstören sie durch Auflösung das Bad. Das Einbringen der Teile in die bei etwa 135–145° siedende, d. h. leicht wallende Lösung kann durch Einzelaufhängung an Eisendrähten oder durch Einfüllen in Eisendrahtgeflechtsiebe erfolgen. Die Brünierzeiten liegen je nach Härte und Stärke des Brüniergutes zwischen 10 und 30 Minuten. Es ist zweckmäßig, größere Gegenstände in heißem Wasser vorzuwärmen, um ein Absinken der Temperatur der Brünierbadflüssigkeit zu vermeiden. Nach dem Brünieren wird zunächst kalt gespült, wobei das Wasser zum Ausgleich der Verdampfungsverluste und zur Verdünnung des Brünierbades Ver-

wendung findet, und anschließend heiß, wobei das Wasser kochen soll, damit etwa noch anhaftende Salzreste beseitigt werden. An Stelle des kochenden Wassers kann auch zur Neutralisation der Laugereste stark verdünnte Essigsäure ($^1/_2$–1 cm³ Essigsäure konz. auf 10 Liter Wasser) benutzt werden, dem sich wiederum ein Nachspülen in Wasser vor dem Trocknen anzuschließen hat. Zur Nachbehandlung der brünierten Teile und zur Verhinderung, daß bei genieteten, geschweißten oder gefalzten Teilen ein Ausblühen der Chemikalien erfolgt, werden die Teile für kurze Zeit in heißes Öl getaucht oder damit eingerieben. Auch farblose Zapon- oder Nitrolacke werden für die Nachbehandlung angewendet.

Als Badbehälter für die Vor- und Nachbehandlung und das eigentliche Brünierbad kommen solche aus Stahlblech in Betracht, die mit einer gut regulierbaren Heizquelle auszurüsten sind. Größere Brünierbäder sind mit einer Absaugevorrichtung zu versehen.

## 7. Phosphat-Rostschutzverfahren.

### 1. Allgemeines.

Als Oberflächenschutz für Eisen und Stahl gelangt seit einigen Jahren das Phosphat-Rostschutzverfahren in verstärktem Maße zur Anwendung. Allgemein beruhen die Phosphatierungsverfahren darauf, daß bei Eisen und Stahl durch chemische Umsetzung mit einer Lösung von primärem Metallphosphat von bestimmter Temperatur und Konzentration auf der Oberfläche eine unlösliche Schicht von Eisen-Manganphosphat bzw. Eisenzinkphosphat gebildet wird.

Das im Jahre 1906 dem Engländer T. W. Coslett erteilte Patent[1]) auf Behandlung von Eisen und Stahl zum Schutze gegen Oxydation in einer siedenden Phosphorsäurelösung, der er später Eisenfeilspäne und schließlich Zinkspäne bzw. Zinkphosphate zusetzte, ist für die heute bestehenden Verfahren als grundlegend anzusehen. Unter dem Namen „Coslettisierung" fand das Verfahren, das sich in diesem Zeitabschnitt aus Phosphorsäure und doppeltphosphorsaurem Zink als Grundstoff zusammensetzte, Eingang in die Industrie. Eine Abänderung der Phosphatierung erfolgte durch den Amerikaner R. G. Richards[2]), der zur Bereitung des Bades doppeltphosphorsaures Mangan verwendete. Die Ausschaltung der Unsicherheitsfaktoren der beiden Rostschutzbäder und weitere Ausbildung des Verfahrens mit dem Ziele, daß es den vielseitigen Ansprüchen der Technik genügt, unternahm die Parker-Gesellschaft (Parker-Rust-Proof Company). Unter dem Namen Parkerisieren oder Parkern fand dieses Verfahren auch in Deutschland Eingang.

Das von der Metallgesellschaft A.-G. übernommene Parkerverfahren ist von dieser weiter ausgebaut worden und unter dem Namen Parker I-Verfahren (Manganphosphat-Grundlage) und Parker II-Verfahren (Zinkphosphat-Grundlage) bekannt.

Gleichwertige Rostschutzbäder stellt die I. G. Farbenindustrie A.-G. unter der Bezeichnung „Atrament-Verfahren" (Mangan-Phosphat-Grundlage) und Atrament Zi-Verfahren (Zinkphosphat-Grundlage) her. Eine der Parkerlösung ähnliche Zusammensetzung zeigt das in Rußland unter dem Namen „Digofat-Verfahren" (Manganphosphat) hergestellte Rostschutzbad.

Das Bestreben, die Behandlungsdauer der genannten Verfahren abzukürzen, die etwa 30–60 Minuten zur Ausbildung einer genügenden Korrosionsfestigkeit beträgt,

---

[1]) E. P. 8667 (1906); nach Macchia: Phosphatrostschutz (SV.) S. 3, 233.
[2]) E. P. 17563 (1911); nach Macchia: Phosphatrostschutz (SV.) S. 7, 233.

führte zur Entwicklung der Kurz- bzw. Schnellverfahren, die unter dem Namen Bonder-, Schnell-Atrament-, Atrament C-, Granodine- und Elektrogranodine-Verfahren bekanntgeworden sind.

## 2. Grundlage der Verfahren.

Den Phosphatierungsverfahren liegt etwa folgender chemischer Vorgang zugrunde:

Durch die in den Phosphat-Rostschutzlösungen enthaltene freie Phosphorsäure erfolgt unter Wasserstoffentwicklung ein Beizangriff an der Eisen- bzw. Stahloberfläche, wobei das gelöste Eisen primäres Eisen-(2)-phosphat bildet:

$$Fe + 2H_3PO_4 \rightarrow Fe(H_2PO_4)_2 + H_2.$$

Unter Wasserstoffentwicklung wirkt das primäre Phosphat erneut auf das Eisen ein, wobei sekundäres Phosphat entsteht:

$$Fe(H_2PO_4)_2 + Fe \rightarrow 2FeHPO_4 + H_2.$$

Schließlich kann durch die weitere Einwirkung des sekundären Phosphates auf Eisen das tertiäre Phosphat gebildet werden:

$$2FeHPO_4 + Fe \rightarrow Fe_3(PO_4)_2 + H_2.$$

Durch hydrolytische Spaltung in kochender, wäßriger Lösung kommt ein Gleichgewicht zustande, indem auch sekundäres Phosphat aus dem primären entsteht unter Freiwerden von Phosphorsäure:

$$Fe(H_2PO_4)_2 \rightleftarrows FeHPO_4 + H_3PO_4.$$

Aus dem sekundären Phosphat bildet sich auch in der Hitze durch Ausfällung das tertiäre Phosphat, wobei sich zur Wiederherstellung des Gleichgewichtes stets sekundäres Phosphat nachbilden muß. Es ist also zweckmäßig, die Bildung des primären Eisenphosphates zu beschleunigen, um alsbald zu jenen Konzentrationsverhältnissen zu gelangen, die die Bildung des tertiären Phosphates ermöglichen. In den genannten Gleichungen kann das Eisen auch durch andere Metalle, wie Mangan oder Zink, ersetzt werden.

Die heute angewendeten Phosphatverfahren bestehen vorwiegend aus sauren Manganphosphatlösungen, wie z. B. „Atramentol“ und „Parker I“. Saure Zinklösungen sind unter dem Namen „Atrament Zi“ und „Parker II“ bekannt.

Die Fortentwicklung der bisherigen Phosphatverfahren führte zur Ausbildung der Kurz- oder Schnellverfahren, deren Hauptvorteil in der kurzen Behandlungsdauer der Werkstücke von 5–10 Minuten besteht. Zur Beschleunigung der Reaktion erhalten die Phosphatbäder Zusätze, teils von Kupfersalzen, teils von sauerstoffabgebenden Oxydationsmitteln, wie z. B. Chlorate, Chromate, Nitrate usw. Von den Beschleunigungsmitteln haben sich Nitratzusätze zu Phosphatierungsbädern besonders durchgesetzt. Der Vorzug solcher Bäder besteht neben der kurzen Behandlungsdauer in geringerer Schlammbildung und höherer Lebensdauer. Günstig wirkt sich weiter die nach wenigen Minuten beendigte Wasserstoffentwicklung aus, die im allgemeinen auch das Ende der Phosphatierung anzeigt, so daß nur eine geringe Wasserstoffaufnahme stattfindet, wodurch die bei älteren Verfahren auftretende Beizsprödigkeit vermieden wird. Die Entwicklung der Kurzverfahren ist heute so vorgeschritten, daß die damit hergestellten Phosphatüberzüge den langsameren Verfahren in der Korrosionsbeständigkeit gleichwertig sind.

### 3. Eigenschaften der Phosphatüberzüge.

Die Rostschutzwirkung der Phosphatüberzüge erklärt sich aus ihrem chemischen und physikalischen Aufbau, wobei die Überzüge mit der Eisen- bzw. Stahloberfläche fest verwachsen sind und diese dicht abschließen. Härte, Festigkeit und Elastizität des Eisens und Stahles werden durch die Phosphatierung nicht beeinträchtigt. Ebenso leidet die Maßhaltigkeit kaum, da die geringe Schichtstärke ohne Fixierung von maximal 0,02 mm durch den vorhergehenden Beizangriff zum Teil einen Ausgleich erfährt. Da die reine Phosphatschicht wenig mechanisch und chemisch widerstandsfähig ist und keinen bedeutenden Rostschutz bietet, muß sie entsprechend nachbehandelt werden. Infolge ihrer Saugfähigkeit stellt sie einen vorzüglichen Verankerungsgrund für Öle, Fette, Paraffin und Lacke dar, wodurch besonders bei feinkörnigem Gefüge der Schicht eine gute Schutzwirkung erreicht wird. Die Phosphatschicht ist infolge Fehlens metallischer Eigenschaften elektrisch nicht leitend, so daß das Auftreten von Korrosion durch Lokalelementbildung verhindert wird, ebenso wie das sogenannte Unterrosten bei örtlich beschädigter Schicht.

### 4. Durchführung der Phosphatierung.

Wie bei jedem anderen Oberflächenschutzverfahren ist vor der Phosphatbehandlung eine metallisch reine Oberfläche für eine gute Phosphatierung Voraussetzung. Öl und Fett wird durch alkalische Entfettungsmittel, wie z. B. Betazinol, P 3, oder durch organische Lösungsmittel, wie Trichloräthylen, beseitigt, während Rost, Zunder, Guß- oder Walzhaut durch Beizen in Schwefel- oder Salzsäurebädern oder durch Sandstrahlen zu entfernen ist. Nach dem Reinigen ist vor dem Einbringen in das Phosphatbad gut zu spülen, um eine Verunreinigung des Bades durch etwa noch anhaftende Teilchen des Reinigungsmittels zu verhüten. Die Behandlungsdauer und Badtemperatur richtet sich nach dem anzuwendenden Verfahren und Oberflächenzustand der Werkstücke. Durchschnittlich wird mit Siedetemperatur (95–98°) gearbeitet. Nach Beendigung der Phosphatierung erfolgt anschließend Spülung und Trocknung. Als Badbehälter eignen sich für die Langverfahren geschweißte Eisenwannen, während für die bekanntesten Kurzverfahren Behälter aus säurebeständigen Stählen oder hartgummiausgekleidete Gefäße erforderlich sind. Infolge des nicht vermeidbaren Badschlammes sämtlicher Phosphatbäder wird z. B. für das Bonderverfahren eine patentrechtlich geschützte Konstruktion[1]) verwendet, die durch abgeschrägten Boden mit Schlammsammelrinne in Verbindung mit der besonderen Ausführung und Anordnung der Heizkörper ein gutes Absetzen des Badschlammes gewährleistet (Abb. 562 und 563).

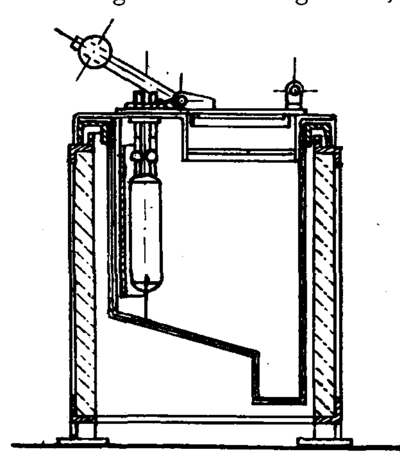


Abb. 562. Badbehälter mit Dampfheizung.

Das Ausrüsten der Behälter mit Deckel vermindert die Abkühlungsverluste während der Betriebspausen, wie auch die Wrasenbildung. Die Phosphatbaddämpfe sind zwar nicht gesundheitsschädlich, trotzdem ist die Anbringung einer Absaugung empfehlenswert, da das explosionsartige Austreten der heißen Dämpfe beim

[1]) Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt/M.: DRP. 689446 vom 1. 12. 1936 (Erf. H. Kopp).

Öffnen des Deckels nachteilig für das Bedienungspersonal ist. Abb. 564 zeigt auf der linken Seite eine Bonderanlage mit Absaugung. Kleinteile, wie beispielsweise Schrauben, Muttern, Scheiben, kleinere Hohlkörper, werden in Trommeln behandelt,

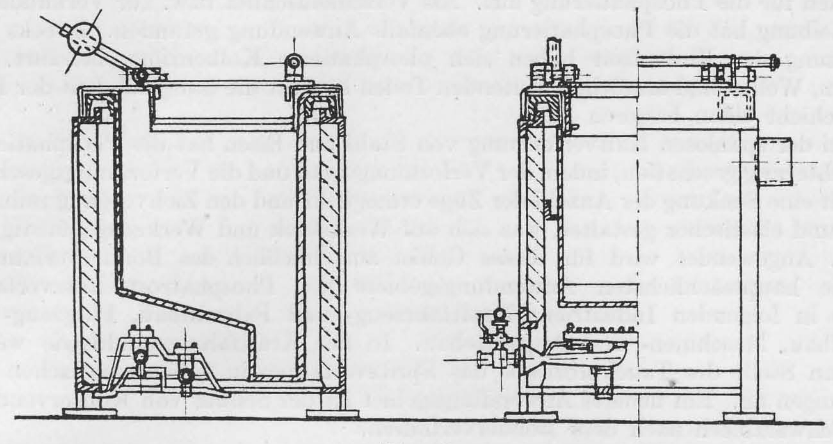


Abb. 563.

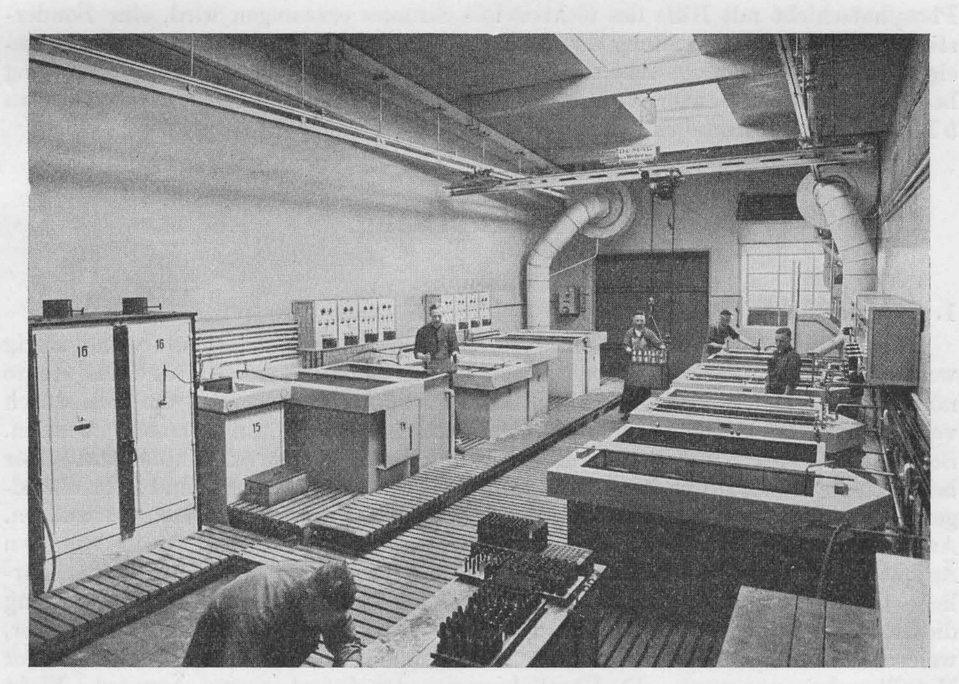


Abb. 564.

wobei die Umdrehungszahl nicht mehr als $^1/_2$ pro Minute betragen soll. Größere Teile hängt man einzeln oder auf grobmaschigen Drahtgeflechtsieben liegend in das Bad ein.

Zink und Zinklegierungen lassen sich in gleichen Bädern nach einigen Phosphatverfahren ebenfalls mit einem Oxydationsschutz bei entsprechender Nachbehand-

lung versehen. Hochlegierte Stähle dagegen lassen sich nur schwer phosphatieren, während nichtrostende nicht zu phosphatieren sind. Auch Teile, die bereits mit einem anderen Metall überzogen sind, wie dieses beim Galvanisieren der Fall ist, scheiden für die Phosphatierung aus. Als Verschleißschutz bzw. zur Verminderung der Reibung hat die Phosphatierung ebenfalls Anwendung gefunden. Zwecks Herabsetzung der Einlaufzeit haben sich phosphatierte Kolbenringe bewährt. Bei Lagern, Wellen und ähnlichen gleitenden Teilen bewirkt die Saugfähigkeit der Phosphatschicht einen besseren Lauf.

Bei der spanlosen Kaltverformung von Stahl und Eisen hat die Phosphatierung Erleichterung geschaffen, indem der Verformungsgrad und die Verformungsgeschwindigkeit eine Senkung der Anzahl der Züge ermöglicht und den Ziehvorgang reibungsloser und elastischer gestaltet, was sich auf Werkstück und Werkzeug günstig auswirkt. Angewendet wird für dieses Gebiet ausschließlich das Bonderverfahren[1]).

Die hauptsächlichsten Anwendungsgebiete der Phosphatrostschutzverfahren liegen in folgenden Industrien: Kraftfahrzeug- und Fahrradbau, Flugzeug- und Schiffbau, Maschinen- und Apparatebau. In der Kraftfahrzeugindustrie wendet man an Stelle des Tauchprozesses das Spritzverfahren in vollautomatischen Einrichtungen an. Ein neueres Anwendungsgebiet ist der Schutz von Konservendosen aus Schwarzblech nach dem Bonderverfahren.

Das eingangs erwähnte Elektro-Granodine-Verfahren[2]) nimmt dadurch, daß die Phosphatschicht mit Hilfe des elektrischen Stromes erzwungen wird, eine Sonderstellung ein. Bei Verwendung des Badbehälters, wofür säurebeständiger Stahl geeignet ist, als Elektrode, arbeitet man mit Wechselstrom von 10–20 V Spannung bei einer Badtemperatur von 55–60° und einer Behandlungsdauer von etwa 5 Minuten. Die Stromdichte beträgt etwa 5 A/dm².

# 8. Metallfärbung.

## I. Einleitung.

### 1. Geschichtliches.

Die Färbung der Metalle stellt eine seit Jahrhunderten ausgeübte und stetig weiter entwickelte Technik vor, die bereits im Altertum in hoher Blüte stand. Heute noch muß man den Reichtum dieser Metallfärbungen bewundern, die teils durch verschiedene Legierungen, teils durch chemische Bearbeitung erreicht wurden. Schon den Ägyptern war die färbende Wirkung des Schwefels auf Kupfer und Silber bekannt, so daß sie durch Zusammenschmelzen von Silber, Kupfer und überschüssigem Schwefel das sogenannte „Niello“ (nigellum = schwarz) zu erzeugen wußten. Auch der in meisterhafter Vollendung hergestellte Bronzeguß wurde von den Ägyptern und im besonderen von den Griechen durch eine künstliche oder natürliche Oxydation bzw. Patinierung zu hoher Wirkung gebracht. In Fortsetzung dieser antiken Kunst übernahmen dann die Römer und später die Byzantiner, welche wiederum die Lehrmeister des Orients und Okzidents auf dem Gebiete der Metallbearbeitung waren, die Überlieferungen der Griechen und Ägypter. Nicht unerwähnt bei diesem kurzen historischen Überblick darf das auf einer hohen Entwicklungsstufe stehende Kunsthandwerk im alten China und Japan bleiben, welches durch seine Tauschierarbeiten und Bronzen sowie die vollendete Guß- und Färbetechnik Zeugnis von höchstem Können ablegte. Es sei nur an die Einlagearbeiten

[1]) F. SINGER, STARNBERG: DRP. 673405 vom 10. 6. 1934.
[2]) J. H. GRAVELL: DRP. 639447 vom 12. 1. 1934.

bei Waffen, Schwertgriffen, Eisengefäßen u. ä. erinnert, die, mit Silber- oder Goldverzierungen unterlegt, in prachtvollen Abtönungen gefärbt wurden. Berühmt sind weiterhin die in Bronzeguß ausgeführten plastischen Darstellungen aus dem Tierreich (Vögel, Drachen usw.), die durch entsprechende Beizen und Färbemittel eine kaum zu überbietende Farbenwirkung erfuhren.

Nachdem im Mittelalter die Metallbearbeitung und damit auch die Färbung einen gewissen Stillstand zu überwinden hatte, erreichte sie zur Zeit der Renaissance und später sowohl in Mittel- als auch Südeuropa ein hohes handwerkliches Können. Hier sind die alten Waffenschmiede und Büchsenmacher, die Gold-, Silber- und Kupferschmiede, sowie die Medaillenkünstler zu erwähnen, die in ihren Innungen und Zünften das Kunsthandwerk pflegten und förderten. Diese handwerksmäßige Betriebsamkeit erstreckte sich auf das Färben der Gold- und Silberlegierungen, Brünieren von Waffen, Braun- und Schwarzfärben von Kupfer und Messing sowie auf Patinierungen von Bronzegegenständen und Medaillen, wozu noch häufig das Brennen und Weißsieden von Messing- und Silberwaren kam.

Einen weiteren Aufschwung erhielt die Metallfärbung durch die seit Mitte des vorigen Jahrhunderts aufblühende Galvanotechnik, welche es gestattet, auf allen Metallen beliebig gewünschte Metallüberzüge abzuscheiden. Hierdurch konnte das Anwendungsgebiet der Metallfärbungen erfolgreich erweitert werden, denn nunmehr war es durch entsprechende galvanische Veredlung möglich, auch solche Färbungen zu wählen, die für das betreffende Grundmaterial bisher nicht verwendbar waren. Für viele Industrien bedeutete dies einen ungeahnten Aufstieg, so vor allen Dingen für das Kunsthandwerk und die Schmuck-, Knopf- und Tafelgeräteindustrie, da hier immer größere Anforderungen an die äußere Ausstattung und Abwechslung der Farbtöne gestellt wurden. Gegen Ende des vorigen Jahrhunderts sind dann außerdem noch die durch Anlauffarben erzeugten Stahlfärbungen in Braun, Blau und Schwarz allgemein bekannt geworden, welche zur direkten Färbung von Eisen und Stahl dienten und die besonders bei billigen Massenartikeln, wie Schnallen, Haken, Schließen und Knöpfen Verwendung fanden.

Als in neuerer Zeit, und zwar besonders in den letzten 20 Jahren, Aluminium und Magnesium (Elektron) als Austauschwerkstoff für Kupfer, Messing und Eisen eine stetig wachsende Verwendung in der Metallindustrie fanden, wurden sehr bald entsprechende Metallfärbungen zur Bearbeitung auch dieser Metalle entwickelt. Sowohl im Kunsthandwerk als auch in der Medaillen-, Plaketten- und Beleuchtungskörperindustrie ist das Aluminium bzw. Magnesium weitgehend und mit bestem Erfolg in Gebrauch, so daß auf diesem noch verhältnismäßig neuen Gebiete schon recht beachtliche Ergebnisse mit Hilfe von Färbungen erreicht worden sind.

Seit Mitte des vorigen Jahrhunderts, also erst verhältnismäßig spät, begann die Chemie sich mit der Metallfärbung zu befassen und dieses alte Arbeitsgebiet durch zahlreiche neue Verfahren zu erweitern und zu verbessern. Namhafte Chemiker leisteten wertvolle Forschungsbeiträge, die in vielen Veröffentlichungen in der Fachliteratur ihren Niederschlag fanden. Es sei nur auf die grundlegenden Arbeiten von G. Buchner hingewiesen, dessen Werk „Die Metallfärbung“[1] wohl als das Standardwerk der Metallfärbungen bezeichnet werden darf. Das Buch enthält neben einer reichen Auswahl von Vorschriften, Arbeitsmethoden und wertvollen Hinweisen auch einen ausführlichen Rückblick über die Entwicklungsgeschichte der Metallfärbungen. Ein weiteres und besonders für Lehrzwecke geeignetes Werk ist das von H. Krause verfaßte Buch „Metallfärbung“[1], welches hauptsächlich erprobte und bewährte Zusammensetzungen nennt, wobei zum Verständnis der

[1] SV.

einzelnen Färbevorgänge die entsprechenden chemischen Erläuterungen gegeben werden. Dem Praktiker leistet fernerhin auch das von E. BEUTEL herausgegebene und allbekannte Werkstattbuch „Bewährte Arbeitsweisen der Metallfärbung“[1]) ausgezeichnete Dienste. Es enthält etwa 40 Rezepte der verschiedensten Färbelösungen.

Wenn in den nachfolgenden Kapiteln die chemischen Metallfärbungen nach den Grundmetallen eingeteilt besprochen werden, so sollen nur solche Färbemethoden und Rezepte Erwähnung finden, die sich in der Praxis bewährt haben. Es würde weit über den Rahmen dieser Abhandlung hinausgehen, alle Metallfärbungen des äußerst umfangreichen Fach- und Patentschrifttums zu behandeln, die dem Praktiker schließlich doch keinen besonderen Vorteil bieten würden. Wer sich dagegen eingehend über das gesamte Gebiet der Färbungen unterrichten will, sei auf die oben genannten Werke verwiesen.

### 2. Arten der Metallfärbung.

Durch den Färbeprozeß wird die Metalloberfläche chemisch verändert, d. h. mit Hilfe geeigneter Mittel in eine entsprechend gefärbte Verbindung des Grundmetalls übergeführt. Bekanntlich bewirkt schon die Luft, sowie die darin vorhandenen Verunreinigungen ein Anlaufen der Metalle, indem die Oberfläche mehr oder weniger stark in farbige Verbindungen übergeht. Es bilden sich dünne Schichten von Oxyden, z. B. Kupferoxydul (rot bis braun), Kupferoxyd (schwarz), von Sulfiden, z. B. Schwefelkupfer (braun bis schwarz), von basischen Salzen, z. B. Kupfersalzen (grün) usw. Da die auf chemischem Wege hergestellten Färbungen in den meisten Fällen unter die eine oder andere der soeben genannten Verbindungen fallen, lassen sich die Metallfärbeverfahren in der Hauptsache in drei Gruppen einteilen, und zwar

1. Verfahren zur Herstellung von Sulfiden,
2. Verfahren zur Herstellung von Oxyden,
3. Verfahren zur Herstellung von basischen Salzen.

In dieser Reihenfolge sollen auch bei den einzelnen Metallen die Färbungen beschrieben werden, wobei nach Möglichkeit der chemische Ablauf der sich vollziehenden Vorgänge erläutert wird, sofern es nicht einfache und allgemein bekannte Reaktionen sind.

Falls die Färbelösungen selbst zusammengesetzt werden, ist natürlich nur dann mit einem Erfolg zu rechnen, wenn der Färber bzw. Galvaniseur über ein gewisses technisches und chemisches Können verfügt, um sich über den in Frage stehenden Vorgang der Färbung klar zu sein. Sind diese Bedingungen nicht erfüllt, so können auftretende Schwierigkeiten oft nicht beseitigt werden. Aus diesem Grunde hält es deshalb Verfasser für ratsam, bei der Besprechung der gebräuchlichsten Färbungen außerdem auf gewisse fertig präparierte und von Fachfirmen in den Handel gebrachte Färbelösungen und Beizen hinzuweisen, zumal häufig im Betriebe keine Zeit bleibt, um bei einem auftretenden Bedarf an Metallfärbungen erst Versuche mit verschiedenen Salzen und Rezepten anzustellen. Auch bei Mangel an fachkundigem Personal dürfte eine Benutzung der von den Fachfirmen mit ausführlichen Gebrauchsanweisungen versehenen Färbelösungen und Beizen einfacher sein.

## II. Chemische Färbung.

### 1. Vorbereitung der Ware.

Die Vorbereitung der Gegenstände ist für das einwandfreie Gelingen der Färbung ausschlaggebend, sie muß deshalb genau so peinlich und gewissenhaft vor-

[1]) SV.

genommen werden wie bei einer Galvanisierung. Je nachdem, ob eine glänzende oder matte Färbung erwünscht ist, hat vor der Färbung ein Polieren an der Polierscheibe bzw. ein Glanzbrennen oder aber eine Behandlung im Sandstrahl (körniges Matt), an der Fiberbürste (Strichmatt) bzw. in der Mattbrenne stattzufinden. Das zur Färbung benutzte Material soll eine riss- und porenfreie Oberfläche besitzen, denn die Färbung deckt Fehlstellen nicht zu. Meist tritt sogar das Gegenteil ein: derartige Fehler kommen nach der Färbung noch stärker zum Vorschein (Ausblühungen, Zerstörung der Färbung). Überhaupt ist darauf zu sehen, daß die zu färbenden Metalle aus möglichst einheitlichem Werkstoff bestehen, weil sonst eine gleichmäßige Färbung nur schwer zu erreichen ist. Falls der betreffende Gegenstand sich aus einzelnen Teilen verschiedener Metalle zusammensetzt, muß entweder eine Färbung der Einzelteile stattfinden oder aber der ganze Gegenstand zunächst mit einem galvanischen Überzug, der sich gut färben läßt, versehen werden. Besonders störend wirken stärker sichtbare Lötnähte, die immer eine Galvanisierung des Werkstückes vor der Färbung erfordern. Zu beachten ist fernerhin, daß an der Berührungsstelle eines aus verschiedenen Metallen zusammengebauten Gegenstandes sich galvanische Ketten bilden, die wiederum die Färbung in ihrer Gleichmäßigkeit nachteilig beeinflussen können. Ähnliche Erscheinungen werden nach KRAUSE[1]) bei Gußstücken sowie an kaltverformten Teilen beobachtet, wozu beim Guß noch häufig Legierungsunterschiede infolge der Seigerung des Materials treten. Das Legierungsverhältnis beeinflußt ja bekanntlich den Farbton der Färbung sehr weitgehend, was durch einige Beispiele aus der Praxis belegt werden soll. Für die Schwarzfärbung von Messing mit Hilfe der ammoniakalischen Kupfercarbonatbeize sind z. B. nur Legierungen von 60–65% Kupfer geeignet. Steigt der Kupfergehalt des Messings, so gestaltet sich der Färbevorgang immer träger und ergibt schließlich nur braune und gelbliche Färbungen, während dagegen sehr stark zinkhaltige Messinglegierungen schlecht haftende Färbungen hervorrufen. Alle Bronzen mit höherem Zinngehalt sind verhältnismäßig schwer zu färben, wohingegen zum Beispiel ein nicht zu hoher Bleigehalt die Patinierung wiederum begünstigt. Auch höher nickelhaltige Legierungen bereiten bei der Färbung Schwierigkeiten, so daß in diesem Falle die Färbemöglichkeiten und damit die Erzielung eines bestimmten Farbtones eng begrenzt sind.

### 2. Färbung von Eisen und Stahl.

Das Kapitel über die Färbung von Eisen und Stahl ist in Verbindung mit den verschiedenen Rostschutzverfahren bereits besprochen worden[2]).

### 3. Färbung des Kupfers.

Die reichste Farbenskala beim Färben liefert das Kupfer, weshalb häufig auch andere Metalle zum Zwecke der Färbung mit Kupferniederschlägen überzogen werden. Die nach den verschiedenen Färbeverfahren erzielbaren Effekte richten sich nach der Kupferverbindung, die dabei gebildet wird. Die Kupferoxydulverbindungen können gelb, orange, rot, violett bis braun ausfallen, die Kupferoxydverbindungen dagegen sind braun bis schwarz, sogar schwarz-blau, während Schwefelkupfer hellbraune bis kastanienbraune, aber auch aschgraue bis blauschwarze Farben ergibt. Die basischen Salze des Kupfers zeichnen sich wiederum durch grüne Farbtönungen aus, die sich in zahlreichen Abstufungen von blaugrün über graugrün bis zum sattesten giftgrün erstrecken. Die hauptsächlichsten und auch in der Praxis

---

[1]) Metallfärbung (SV.).

[2]) Siehe S. 1058.

benutzten Färbungen des Kupfers bestehen demnach aus den Schwefelverbindungen (Sulfiden), den Sauerstoffverbindungen (Oxyd und Oxydul) sowie den basischen Salzen (Carbonat, Sulfat, Chlorid und dergleichen). In dieser Reihenfolge werden die einzelnen Färbungen des Kupfers besprochen.

**a) Schwefelverbindungen des Kupfers.** Um auf Kupfer und verkupferten Gegenständen braune bis schwarze Färbungen zu erhalten, bedient man sich der Lösungen von Schwefelalkalien, wie z. B. des Kaliumsulfids (Schwefelleber), Ammoniumsulfids (Schwefelammon), ferner des Natriumthioantimonats (SCHLIPPEsches Salz), der Polysulfide und ähnlicher. Die häufigste Verwendung findet die Schwefelleber, die in einer Konzentration von 5–10 g/l sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei 60–80° innerhalb weniger Minuten färbt. Nach dem Eintauchen der Gegenstände bilden sich zunächst rötlich-braune Anlauffarben, die dann über dunkelbraun nach 4–5 Minuten in blau-schwarz übergehen. Wird eine Braunfärbung gewünscht, so kratzt man die schwarzgefärbten Stücke nach dem Spülen in Wasser entweder an einer Zirkulardrahtbürste (Drahtstärke 0,06–0,10 mm) nach oder man scheuert kurze Zeit in einer Poliertrommel, sofern es sich um kleine Massenartikel handelt. Trocknet man dagegen die schwarze Färbung und tönt dann mit feinem Bimsmehl ab, so entsteht das sogenannte Altkupfer oder cuivre fumé. Falls besonders tiefschwarze Färbungen verlangt werden, ist eine kurze cyankalische Verquickung vor der Färbung anzuraten.

Da die Polysulfide beim Färbeprozeß viel stärker als die reinen Sulfide wirken, empfiehlt BUCHNER[1]) den Zusatz von Schwefelblumen zur Färbelösung, die aus 30 g Schwefelnatrium und 4 g Schwefelblumen auf 50 cm³ Wasser durch Kochen hergestellt wird. Dieses Konzentrat ist schließlich noch mit Wasser auf 1 Liter zu verdünnen und liefert sehr gute Resultate.

An Stelle der Schwefelleber kann zur Färbung auch Schwefelammon benutzt werden, jedoch nur in sehr schwacher Lösung (10–15%), da sonst die Haftfestigkeit der Färbung leidet. Das Schwefelammon entfärbt sich während des Arbeitsvorganges, da die hierin vorhandenen Polysulfide unter Bildung von Schwefelkupfer zersetzt werden. Die Färbung dauert ebenfalls, wie bei der Schwefelleberlösung, nur wenige Minuten und ist nach Wunsch beliebig abzutönen. Große und lange Gegenstände, die in den Färbebehältern nur schwer unterzubringen sind, lassen sich mit Messingdrahtbürsten, welche mit der Färbelösung getränkt sind, durch Überbürsten färben.

Eine weitere Schwefelfärbung stellt das „Schlippen“ mit SCHLIPPEschem Salz vor, die entweder durch Eintauchen oder Anbürsten erhalten wird. Die Ansatzmenge beträgt 40–50 g/l Salz, die Arbeitstemperatur 20–30°. Die Lösung arbeitet zwar etwas langsamer als die Schwefelleber- bzw. Schwefelammonlösung, ergibt jedoch weder Farbränder noch Abblätterungen. Es entstehen sattbraune Färbungen, die auch beim Anbürsten der Färbelösung bei großen Gegenständen sehr gleichmäßig und vor allen Dingen glänzend ausfallen.

Sehr zuverlässig arbeitet auch ein Gemisch aus Antimonpentasulfid (Goldschwefel) und Ammoniak (oder Schwefelammon), welches durch Überbürsten aufgetragen wird. Je weniger feucht man aufbürstet, desto dunkler erscheint die Färbung, allerdings ist sie etwas umständlicher und teurer als die erstgenannten Färbungen.

Zu den Färbelösungen, die Schwefelverbindungen erzeugen, gehören auch die meisten Lüstersude, welche jedoch bei den Kupferlegierungen besprochen werden, da sie vornehmlich zur Färbung von Messing und dergleichen benutzt werden.

---

[1]) Metallfärbung (SV.).

An fertigen und von Fachfirmen in den Handel gebrachten Färbelösungen sei die Oxydbeize „Blitz“[1]) genannt. Diese nicht nur zur Färbung von Kupfer, sondern auch von Messing, Tombak und Silber hervorragend geeignete Beize zeichnet sich, im Gegensatz zu den Färbelösungen der Schwefelverbindungen, durch eine so gut wie unbegrenzte Haltbarkeit sowie äußerst schnelle und gleichmäßige Braun- bzw. Schwarzfärbung aus. Ein Durchkratzen während der Färbung erfolgt nicht, innerhalb 1–2 Sekunden ist die Färbung beendet. Neben besonders präparierten Schwefelverbindungen enthält die im übrigen vollkommen geruchlos arbeitende Blitzbeize gewisse Netzmittel, um eine sofortige und gleichmäßige Benetzung des zu färbenden Gegenstandes zu erreichen.

**b) Sauerstoffverbindungen (Oxyd- und Oxydulstufe) des Kupfers.** Die Überführung der Metalloberflächen in verschieden gefärbte Oxyde geschieht entweder durch Erhitzen bzw. Glühen unter der Einwirkung des Luftsauerstoffes oder aber in Lösungen bzw. Salzschmelzen, die während des Färbeprozesses Sauerstoff abgeben. Der Kupferoxydüberzug ($CuO$) zeigt vornehmlich eine Schwarzfärbung, während beim Kupferoxydul ($Cu_2O$) Zwischenfarben von gelb über violett und rot bis braun auftreten.

Beim Erhitzen bzw. Glühen des Kupfers treten bei 150–200° dünne Schichten von Kupferoxydul (hellgelbe, braungelbe, rote und violette Tönungen) auf, die nach weiterer Erhitzung in Kupferoxyd (schwarz) übergehen. Die Färbung haftet nur bei vorsichtiger Erhitzung, zu schnelles Abkühlen verursacht Abblättern der Schicht. In der Praxis findet dieses Verfahren durch die nicht ganz gleichmäßige Färbung weniger Verwendung.

Eine sehr schöne kirschrote Färbung liefert dagegen die aus Kalium- bzw. Natriumnitrit angesetzte Salzschmelze, welche bei einer Temperatur von 350–400° Sauerstoff abspaltet und dadurch die Oberfläche des Gegenstandes in Kupferoxydul umwandelt. Dieses in der Fachwelt als „Königsrot“ bekannte Verfahren wurde bis in letzter Zeit hauptsächlich für die Färbung von Weckergehäusen, kleinen Rahmen, Schalen und dergleichen benutzt. Zur Färbung eignet sich sowohl reines Werkkupfer als auch galvanisch verkupfertes Messing. Im letzteren Falle ist das saure Kupferbad dem cyanidischen Elektrolyten vorzuziehen, weil auf der cyanidischen Verkupferung nur dunklere und braunrote Färbungen entstehen. Die Stärke des aufzutragenden Kupferüberzuges liegt bei mindestens 0,012–0,013 mm (60–90 Minuten mit 1 $A/dm^2$), damit nach der stets erforderlichen Hochglanzpolierung die Kupferschicht für die Färbung nicht zu schwach ist. Andererseits sind auch zu starke Kupferschichten ungünstig, da dann die Gefahr einer Blasenbildung bei der Färbung besteht. Zur Herstellung der Schmelze (1 kg Salz ergibt etwa $^1/_2$ kg Schmelze) wird Kalium- oder Natriumnitrit in einer Eisenschale auf 400–450° erhitzt. Die Färbung der im vollkommen trockenen Zustande einzutauchenden Gegenstände ist innerhalb 20–50 Sekunden beendet, worauf in Wasser abgespült und dann poliert wird. Die leuchtend rote Färbung ist lichtecht und stellt einen emailartigen, sehr haltbaren und widerstandsfähigen Überzug dar.

Durch Beifügung anderer, ebenfalls Sauerstoff abgebender Salze kann die Farbe mehr oder weniger stark verändert werden. Es sei hierzu auf das Buch von H. KRAUSE[2]) verwiesen.

Die Färbung des Kupfers mit Hilfe von Lösungen oxydierenden Charakters ist wesentlich einfacher als die Behandlung in Salzschmelzen bzw. durch Erhitzen, weshalb in den weitaus meisten Fällen die Färbelösungen vorgezogen werden. Der

---

[1]) Lieferant: Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig.
[2]) Metallfärbung (SV.) S. 64.

Zusammensetzung nach unterscheidet man die Persulfat-, die Permanganat- und die Chloratbeizen, sowie die Schwarzbrennen.

Die Persulfatbeize ist von E. GROSCHUFF[1]) in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Berlin, entwickelt worden und besteht aus einer 5proz. Natron- bzw. Kalilauge, welcher gepulvertes Kaliumpersulfat in einer Menge von 1% nach Erhitzung auf 100° hinzugegeben wird. Durch den aus der Persulfatlösung freiwerdenden Sauerstoff bildet sich Kupferoxyd nach folgender Umsetzung:

$$K_2S_2O_8 + 2KOH = 2K_2SO_4 + H_2O + O$$
$$2Cu + O = Cu_2O;\; Cu_2O + O = 2CuO.$$

Nach dem Einhängen der Ware entstehen zunächst bunte Anlauffarben, die in Braun und schließlich in Tiefschwarz übergehen. Die Beizdauer beträgt etwa 4–5 Minuten. Während der Färbung sind die Gegenstände zu bewegen, außerdem soll die Warenfläche im Verhältnis zur Menge der Färbelösung möglichst groß sein, weil sonst zu viel Sauerstoff ungenützt entweicht. Wenn die Sauerstoffentwicklung infolge Zersetzung des Kaliumpersulfates nachläßt, ist erneut Kaliumpersulfat in einer Menge von 1% beizufügen. Außer Kupfer lassen sich noch Tombak und verschiedene Bronzen bei etwas verlängerter Beizdauer färben. Weitere Angaben über Persulfatbeizen sind in der Fachliteratur zu finden.

Die Permanganatbeize ist ein in der Metallwarenindustrie bestens bekanntes Verfahren zur Braunfärbung von Kupfer und dessen Legierungen. Wie schon GROSCHUFF an Hand eingehender Untersuchungen über Kaliumpermanganat-Kupfersulfatbeizen zeigte, liefern diese auf Kupfer braune bis grauschwarze Färbungen, wenn kochende Lösungen, bestehend aus etwa

| | |
|---|---|
| Kaliumpermanganat . . . . . . . . . . | 15 g/l |
| Kupfersulfat . . . . . . . . . . . . . . | 120 g/l, |

Verwendung finden. Da Permanganatlösungen allein Kupfer nur unregelmäßig färben, werden den Permanganatbeizen stets noch weitere Salze, wie z. B. Kupfersulfat, Nickelsulfat oder Kaliumchromat, zugesetzt, wodurch Färbungen von verschiedenartigen, sehr schönen Wirkungen entstehen. So liefert die von BUCHNER mit

| | |
|---|---|
| Kaliumpermanganat . . . . . . . . . . | 5 g/l |
| Kupfervitriol . . . . . . . . . . . . . . | 20 g/l |

angegebene Zusammensetzung bei Siedetemperatur gute Färbungen, zumal wenn während der Färbung ein- bis zweimal an einer weichen Zirkulardrahtbürste leicht überkratzt wird. Bei Nachprüfung der verschiedenen Permanganatverfahren fand H. KRAUSE[2]), daß der Gehalt an Kaliumpermanganat 2,5–7,5 g/l, der des Kupfersulfates dagegen das Zehnfache des jeweils vorliegenden Kaliumpermanganatgehaltes betragen soll. Eine Erhöhung des Kaliumpermanganatgehaltes über 7,5 g/l steigert zwar die Beizgeschwindigkeit, ist jedoch wenig vorteilhaft, da es dann um so schwieriger ist, einen bestimmten Farbton festzuhalten. Die Beize liefert auf Kupfer bei 95° gute Färbungen; ab und zu muß der Überzug durchgekratzt werden.

Der Ersatz des Kupfersulfates durch andere Salze, wie z. B. Kupferchlorid, Zinksulfat, Nickelsulfat oder Cadmiumsulfat, ergibt keine nennenswerte Verbesserung der Permanganatbeize. Wenn jedoch der üblichen Beize ein Zusatz von Kaliumchlorat gemacht wird, so bilden sich hellere und mehr gelblich-braune Töne. Diese zwischen der Permanganat- und der Chloratbeize stehende Färbelösung ist von BEUTEL[3]) als „Braun- oder Universalbad“ zur Färbung von Kupfer und Kupfer-

[1]) Dtsch. Mechaniker-Ztg. (1910) S. 134/8, 141/6.

[2]) Mitt. Forsch.-Inst. Schwäb.-Gmünd 5 (1931) S. 77/83. — [3]) Metallfärbung (SV.).

legierungen empfohlen und mit bestem Erfolg angewendet worden. Die vom hellen und fahlen Braun bis zum tiefsten Kastanienton reichende Skala der Farben macht das Braunbad besonders zum Färben von Medaillen, Kunstbronzen, Plaketten und dergleichen geeignet. Die Beize setzt sich aus

| | |
|---|---|
| Kupfersulfat | 25 g/l |
| Nickelsulfat | 25 g/l |
| Kaliumchlorat | 12 g/l |
| Kaliumpermanganat | 7 g/l |

zusammen und wird auf 95° erhitzt. Die Färbung dauert 1–2 Minuten, bei dunkleren Tönungen bildet sich ein feines Pulver (Mangandioxyd) auf der Oberfläche, das durch leichtes Überbürsten entfernt werden muß. Erwähnt sei noch, daß galvanisch abgeschiedenes Kupfer sich schöner färbt als gewöhnliches Werkkupfer.

Die Chloratbeizen wirken ebenfalls auf Kupfer oxydierend, wobei neben Kupferoxydul noch Kupferchlorür entsteht, das durch seine Lichtempfindlichkeit ein gewisses Nachdunkeln der Färbung im hellen Licht hervorruft. Die von Beutel empfohlene Beize enthält 125 g/l Kupfervitriol und 60 g/l Kaliumchlorat und liefert sowohl bei Zimmertemperatur als auch im Siedezustand ansprechende Braunfärbungen. Größere Gegenstände werden entweder mehrere Stunden in die kalte Beize eingelegt oder durch Überbürsten mit der heißen Flüssigkeit bearbeitet. Die Beize ist sehr lange haltbar und verändert sich auch durch Stehen an der Luft nicht.

Eine weitere, viel benutzte Chloratbeize ist die von Buchner erwähnte und von Groschuff zusammengesetzte Lösung aus

| | |
|---|---|
| Kupfernitrat | 10 g/l |
| Natriumchlorat | 100 g/l |
| Ammoniumnitrat | 100 g/l |
| Temperatur | 100° |
| Färbedauer | 5–10 Minuten. |

Bei den Chloratbeizen ist die gründliche Spülung der gefärbten Gegenstände sehr wichtig, um die Lichtempfindlichkeit der Färbung herabzusetzen; eventuell kann in kochendem Wasser kurz nachbehandelt werden.

Als Abschluß sei bei den sauerstoffabgebenden Färbelösungen schließlich noch auf die Schwarzbrenne hingewiesen, die häufig zur Färbung von Metallteilen für optische Apparate sowie zur effektvollen Grünschwarzfärbung von kunstgewerblichen Gegenständen dient. Nach älteren Vorschriften werden die zu brennenden Werkstücke aus Kupfer in konzentrierte Salpetersäure getaucht bzw. mit einem Glaswollebausch bestrichen und dann möglichst gleichmäßig über Kohlefeuer erhitzt. Das sich zunächst bildende grüne Kupfernitrat geht bei weiterem Erhitzen oder Glühen in schwarzes Kupferoxyd über und wird gewöhnlich nach dem Erkalten noch mit säurefreiem Öl oder Wachs eingerieben.

Ein sehr brauchbares Rezept einer derartigen Schwarzbrenne gibt auch die Physikalisch-Technische Reichsanstalt, Berlin, bekannt[1]), wonach 600 g Kupfernitrat in 200 cm³ Wasser gelöst und hierauf 2,5 g Silbernitrat, in 10 cm³ Wasser gelöst, zugegeben werden. Die mit diesem Gemisch bepinselten oder für etwa 1 Minute getauchten Gegenstände (Arbeitstemperatur 40–50°) werden im Trockenofen langsam getrocknet und hiernach über einer Flamme abgebrannt. Die grüne Färbung geht dabei in Tiefschwarz über. Durch partielle mehr oder weniger

[1]) Z. Instrumentenkde. 10 (1890) S. 195/6.

starke Erhitzung des Gegenstandes, z. B. mit der Spitze einer Flamme auf seiner Rückseite, gelingt es, sehr schöne grün-schwarze, antike Patinierungen zu erreichen. Nach dem Erkalten ist die Färbung mit einer weichen Bürste zu übergehen und gegebenenfalls einzuwachsen.

**c) Patinieren des Kupfers.** Eine im Kunstgewerbe sehr beliebte Färbung stellt die Patinierung dar, die aus schwerlöslichen basischen Salzen des Kupfers besteht und in ihrer Zusammensetzung der natürlichen Patina („Edelrost") stark ähnelt. Die natürliche Patina besteht entgegen einer früher allgemein vertretenen Ansicht nicht aus basischem kohlensaurem Kupfer, sondern aus basischem schwefelsaurem Kupfer, wie es auch durch neuere Untersuchungen von P. R. KOSTING[1]) bestätigt wurde. Hiernach bildet sich zunächst Kupferoxydul, auf dem unter der Einwirkung der in der Atmosphäre enthaltenen Schwefelverbindungen Kupfersulfid abgeschieden wird, das sich zu basisch-schwefelsaurem Kupfer oxydiert.

Die einwandfreie Patinierung erfordert eine fettfreie Oberfläche, ohne daß etwaige Oxydschichten dabei entfernt werden müssen, weil diese einen guten Haftgrund für die Patina bilden. Infolgedessen behandelt man häufig die zu patinierenden Gegenstände mit sauerstoffabgebenden Färbelösungen, um auf künstlichem Wege eine Oxydgrundschicht zu erhalten, wobei nach KRAUSE sich auch Wasserstoffsuperoxyd als gutes Oxydationsmittel bewährt haben soll. Durch diese Vorfärbung wird weiterhin die künstliche Grünfärbung der natürlichen Patina im Aussehen sehr ähnlich. — Die Patinierung erfolgt durch Auftragen der Lösung mit Hilfe eines Schwammes oder einer Bürste in möglichst dünner und gleichmäßiger Form. Nach dem Trocknen des ersten Auftrages wird der Gegenstand mit einer weichen Bürste übergangen und erneut mit der Lösung benetzt. Je langsamer sich die Patina bilden kann, um so dichter und festhaftender fällt der Überzug aus. Nach mehrmaliger Wiederholung ist dann die Patinierung beendet und der Gegenstand mit Wachs abzubürsten. Bemerkt sei noch, daß sich zum Patinieren hauptsächlich profilierte Gegenstände eignen, da erst hierdurch die besondere Eigenart der Patinafärbung voll zur Geltung kommt.

Bei der außerordentlichen Reichhaltigkeit der in der Literatur genannten Rezepte und Anweisungen zur Herstellung aller möglichen Patinafärbungen können im Rahmen dieser Abhandlung nur einige der gebräuchlichsten Zusammensetzungen erwähnt werden. So liefert die von BEUTEL empfohlene und aus

| | |
|---|---|
| Ammoniumcarbonat | 250 g/l |
| Ammoniumchlorid | 250 g/l |

bestehende Patina sehr schöne Grünfärbungen, wenn die Teile — wie im vorigen Absatz erwähnt — zunächst mit einer Vorfärbung versehen werden. Das Aufpinseln der Patinalösung erstreckt sich über einige Tage, da die Carbonate nur langsam patinierend wirken. Aus diesem Grunde werden stärker angreifende Mittel, wie z. B. Chloride (Ammoniumchlorid, Natriumchlorid und dergleichen), der Patinierlösung zugegeben. Falls der Gehalt an Ammoniumchlorid erhöht wird, geht die ursprüngliche blaugrüne Färbung in Gelbgrün über, so daß durch diese wechselnde Bearbeitung eine dem Malachit und Lapislazuli ähnliche Patinafärbung entsteht. Eine weitere von BEUTEL erprobte, blaugrüne Färbungen ergebende Patina setzt sich zusammen aus

| | |
|---|---|
| Ammoniumchlorid | 40 g/l |
| Kaliumtartrat | 120 g/l |
| Natriumchlorid | 160 g/l |
| Kupfernitrat | 200 g/l. |

[1]) Bull. Amer. Soc. Test. Mat. (1937) August S. 18/9.

Als Nitratpatina wird zum Aufpinseln auch häufig die oben erwähnte Schwarzbrenne, jedoch ohne Zusatz von Silbernitrat, genommen, welche nach KRAUSE durch die Zwischenbehandlung mit 5–7 proz. Wasserstoffsuperoxyd eine besonders schöne Färbung ergibt. Dieses zeitweilige Betupfen mit Wasserstoffsuperoxyd färbt die grüne Schicht zunächst braun, bei erneuter Behandlung mit der Kupfernitratlösung erscheint aber die grüne Färbung wieder, jedoch mit etwas brauner Tönung, welche auch der echten Patina eigentümlich ist. — Eine weitere Nitratpatina mit dunkelgrüner Färbung (Pompejanisches Grün) empfiehlt EBERMAYER[1]) durch Auflösen von 25 g Kupfernitrat in 25 cm³ Wasser, worauf dann soviel Ammoniak (etwa 100 cm³) zugesetzt wird, bis das Kupferhydroxyd sich mit tiefblauer Farbe gelöst hat. Zu dieser Lösung gibt man schließlich noch 100 cm³ 6proz. Essigsäure und 100 g Ammoniumchlorid. Die Patinierung erfolgt durch mehrmaliges Eintauchen oder Betupfen mit jeweils anschließender Trocknung. Das Verfahren liefert sehr gute Färbungen.

Die Versuche zur Herstellung einer der natürlichen basischen Sulfatpatina ähnlichen künstlichen Patina sind bisher noch nicht restlos gelungen, trotzdem verschiedene Veröffentlichungen[2]) auf diesem Gebiete vorliegen. Am besten wirkt noch nach KRAUSE eine verdünnte Lösung von Ammoniumsulfit mit etwas Kupfersulfat oder Kupfernitrat, die mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt ist. Nach Vorbehandlung des Kupfergegenstandes in einer sauerstoffabgebenden Lösung (z. B. Wasserstoffsuperoxyd) erfolgt die Patinierung.

Bei einer Betrachtung und Zusammenfassung der zur Patinierung verwendeten Salze und Säuren findet man, daß sich nur eine verhältnismäßig geringe Anzahl dieser Chemikalien eignen. Die meisten Salze und Säuren scheiden für den praktischen Gebrauch aus, da sie zu langsam arbeiten oder nur eine schlechthaftende Patina geben. Von Kupfersalzen ist vor allen Dingen das Kupfernitrat brauchbar, von den Natrium- und Kaliumsalzen das Natriumchlorid, während die Ammoniumsalze (Ammoniumchlorid, -nitrat, -sulfit und -carbonat) am besten wirken, da sie das Metall gut benetzen und verhältnismäßig schnell angreifen. Begünstigt werden diese beiden letzten Eigenschaften, wenn die Ammonsalze beim erstmaligen Auftragen einen geringen Zusatz an freiem Ammoniak erhalten. Von den verschiedenen Säuren kommt nur Essigsäure in geringer Konzentration für die Patinierung in Frage.

Die verschiedenen Fachfirmen liefern fertige Patinalösungen, und zwar für blaugrüne, neugrüne und antikgrüne Färbungen.

### 4. Färbung der Kupferlegierungen (Tombak, Messing, Bronze).

Die zur Färbung des Kupfers verwendeten Beizen und Lösungen sind in vielen Fällen auch für die Bearbeitung der Kupferlegierungen brauchbar, wenn sie auch teilweise andere Farbeffekte liefern. Diese Legierungen, vor allen Dingen jedoch das Messing, zeichnen sich durch eine außerordentliche Reichhaltigkeit ansprechender und schöner Färbungen aus, weshalb dem Messing bei der Ausführung von Färbungen meistens der Vorzug gegeben wird. Alle normalen zinkhaltigen Legierungen färben sich leichter und satter als Kupfer, während Zinnbronzen dagegen schwerer zu bearbeiten sind. Gußmessing verhält sich bei der Färbung wiederum anders als gewalztes Messing, ebenso spielt die Härte des Materials eine Rolle, so daß man in manchen Fällen zur galvanischen Vermessingung greift, um eine für die Färbung einheitliche Oberfläche bzw. Legierung herzustellen. Wenn anschließend die Fär-

[1]) BUCHNER: Metallfärbung (SV.).

[2]) J. R. FREEMAN u. P. H. KIRBY: Metals & Alloys 3 (1932) S. 190/4; 5 (1934) S. 67/70.

bungen der Kupferlegierungen besprochen werden, so erfolgt aus praktischen Gründen die gleiche Einteilung wie beim Kupfer, also zunächst die Schwefelverbindungen, dann Sauerstoffverbindungen und schließlich die basischen Salze.

**a) Schwefelverbindungen der Kupferlegierungen.** Zur Färbung von Messing und Tombak sind ebenfalls alle die beim Kupfer erwähnten Schwefelverbindungen, also Schwefelleber, Ammoniumsulfid und SCHLIPPEsches Salz, verwendbar. Um die Färbung zu beschleunigen und außerdem eine kräftige braune Tönung zu erhalten, muß eine zweite Lösung zu Hilfe genommen werden, die entweder aus

| | |
|---|---|
| Kupfersulfat | 50–100 g/l |
| Schwefelsäure, konz. | 8– 15 g/l |

oder aber aus stark verdünnter, ausgebrauchter Gelbbrenne besteht. Der zu färbende Gegenstand wird abwechselnd in beiden Lösungen, unter Zwischenspülung mit Wasser, hin- und hergetaucht, wobei man je nach der Anzahl der vorgenommenen Tauchungen gelbe bis dunkelbraune Färbungen erhält. Im allgemeinen genügt für ein normales „Messingbraun" ein drei- bis viermaliges Hin- und Hertauchen, während für dunkelbraune Töne 5 bis 6 abwechselnde Tauchungen notwendig sind. Durch nachträgliches Abreiben mit feuchtem Bimsmehl können die bekannten Färbungen des „Altmessings" erzeugt werden, die z. B. nach Fertigstellung durch eine erneute Tauchung in Schwefelleberlösung allein sehr schöne und goldartige Tönungen an den vorher durchgeriebenen Stellen erhalten. Obwohl das Verfahren auf den ersten Blick sehr umständlich erscheinen mag, ist dieses nicht der Fall, denn zu den einzelnen Tauchungen werden nur Sekunden benötigt, außerdem arbeiten die Lösungen ohne Erwärmung und die Ware kann in einem Steinzeugsieb (Massenartikel) aufeinandergeschichtet die verschiedenen Tauchungen durchlaufen. Ein geschickter Färber wird mit Hilfe dieser stets sehr preiswert zu beschaffenden Chemikalien eine große Anzahl aller möglichen Färbungen herstellen können.

Die bei den Schwefelverbindungen des Kupfers erwähnte LPW-Oxydbeize „Blitz" findet auch bei der Färbung von Messing Anwendung, und zwar ebenfalls in Verbindung mit der Kupfersulfatlösung. Sie ergibt kräftige und besonders gut haftende braune Färbungen.

Zur Färbung von größeren Lampenteilen, Kronleuchtern und dergleichen wurde früher häufig das von LANGBEIN angegebene Broncebarbediennepulver benutzt, welches aus

| | |
|---|---|
| Goldschwefel (Antimonpentasulfid) | 3 Tl. |
| Eisenoxyd (Polierrot) | 1 Tl. |

besteht. Es wird mit Ammoniumsulfid oder Ammoniak zu einem Brei verrieben, der auf die Ware aufzubürsten ist. Nach dem Trocknen in einem Trockenschrank erfolgt das Nachbürsten mit einer weichen Bürste. Die Färbung ist schwarzbraun und nur auf Messing bzw. vermessingtem Zink- und Eisenmaterial zu erzielen.

Die Lüstersude rechnen ebenfalls zu den Färbelösungen, welche Schwefelverbindungen auf der Oberfläche von Kupfer und seinen Legierungen niederschlagen. Allerdings wird hierbei nicht das Kupfer bzw. die Legierung in die Schwefelverbindung übergeführt, sondern die bleihaltige und meistens mit einem Thiosulfat versetzte Lösung scheidet Bleisulfid ab, das sich als festhaftende Schicht auf der Metalloberfläche absetzt.

Der bekannteste Lüstersud enthält nach BEUTEL

| | |
|---|---|
| Natriumthiosulfat | 124 g/l |
| Bleiacetat | 38 g/l |
| Arbeitstemperatur | 60–70°. |

Mit dem Sud kann eine ganze Reihe von verschiedenen Farben erhalten werden, da sich das Bleisulfid in Schichten von wachsender Stärke auf dem Gegenstande abscheidet und die Erscheinung der Interferenz nach Art der Anlauffarben auslöst. Die unter ständiger Bewegung in den Sud eingetauchten Messing- oder Tombakteile nehmen nach wenigen Sekunden zunächst eine tiefe goldgelbe Farbe an, die als sogenannte „Falschvergoldung" bekannt ist. Bei weiterem Tauchen erscheint eine hellrote, dann violette und schließlich dunkelblaue Färbung, nach der der Lüstersud auch häufig als „Blausud" bezeichnet wird. Setzt man die Färbung fort, so resultiert schließlich eine hellblaue bzw. graue Farbe. Da die Überzüge sich bei längerem Lagern an der Luft verändern, ist ein farbloser Lack aufzutragen.

Ein weiterer, patentierter Lüstersud wird von G. GROSS[1]) in einer Zusammensetzung von

| | |
|---|---|
| Natriumthiosulfat . . . . . . . . . . . . | 240 g/l |
| Bleiacetat . . . . . . . . . . . . . . . . | 25 g/l |
| Weinstein . . . . . . . . . . . . . . . . | 30 g/l |

genannt. Dieser Sud arbeitet bei Zimmertemperatur, was eine Abscheidung des Bleisulfids in besonders feinkörniger und dichter Form bis zu einer Stärke von 0,0035 mm zur Folge hat und damit gleichzeitig einen gewissen Schutz der metallischen Oberfläche bedeutet. Die dunkelblaue Färbung ist bereits nach 5–10 Sekunden erreicht.

**b) Sauerstoffverbindungen der Kupferlegierungen.** Von den bei der Färbung von Kupfer erwähnten Verfahren kommen für Messing nur die Permanganat- sowie die Chloratbeize in Frage, die beide sehr schöne Braunfärbungen liefern. Über Ansatzmenge, Arbeitsweise usw. sei auf den Abschnitt „Sauerstoffverbindungen des Kupfers" verwiesen.

Die zur alleinigen Schwarzfärbung von Messing dienende Schwarzbeize auf Messing, häufig auch als „Kupfercarbonat-Ammoniakbeize" bezeichnet, besteht aus 200 g Kupfercarbonat, das in 1 Liter 25proz. Ammoniak eingetragen wird. Die Beize arbeitet bei 30–40°. Aus der tiefblauen, Kupferoxyd-Ammoniak enthaltenden Lösung wird bei Anwesenheit von Sauerstoff, unter Auflösung von Zink, innerhalb weniger Minuten schwarzes Kupferoxyd abgeschieden. Das gelöste Zink wiederum begünstigt die Wirkung der Beize, so daß ein gewisser Zinkgehalt für die einwandfreie Färbung unerläßlich ist. Zur Färbung eignet sich am besten Messingmaterial der Legierung Ms 60–65. Stärker kupferhaltige Legierungen (über 65% Kupfer) ergeben nur braune bis rotbraune Färbungen. Bei der Vorbereitung der zu färbenden Gegenstände ist ein zu langes und zu häufig wiederholtes Brennen in der Glanzbrenne zu vermeiden, da das Material sonst passiv und an der Messingoberfläche zu viel Zink herausgelöst wird. Die gefärbten Teile sind nachträglich noch durch einen Zaponlack zu schützen, um einer im Laufe der Zeit etwa eintretenden Verfärbung vorzubeugen. Das Verfahren ist das einfachste und billigste Schwarzfärbeverfahren für Messing und trotz des störenden Geruchs nach Ammoniak noch durch kein besseres ersetzt worden.

**c) Patinieren der Kupferlegierungen.** Die bereits im Kapitel „Patinieren des Kupfers" genannten Patinalösungen kommen auch zur Färbung der Legierungen in Frage, so daß sich eine erneute Beschreibung erübrigt.

**d) Sonstige Färbeverfahren für Kupferlegierungen.** Zur Erzielung grauer Überzüge auf Kupfer und dessen Legierungen eignet sich die Graubeize, die auf den zu färbenden Gegenständen einen Arsenniederschlag abscheidet. Nach neuen Untersuchungen von G. GROSS[2]) liefert eine aus

[1]) Z. Metallkde. 27 (1935) S. 238/41.
[2]) Oberflächentechn. 10 (1933) S. 267/70.

| | |
|---|---|
| Arsenik | 103 g |
| Ferrisulfat, wasserfrei | 50 g |
| Salzsäure, roh | 1000 g |

zusammengesetzte Beize innerhalb 10 Sekunden und bei nur einmaligem Tauchen einen glänzenden und stahlgrauen Niederschlag. Die Ware muß vollkommen trocken in die Beize eingetaucht werden, da Wasser die Beize verdünnt und sie unbrauchbar macht. Zur Färbung wird die Beize leicht angewärmt.

Die ferner von BEUTEL empfohlene Graubeize

| | |
|---|---|
| Arsenik | 80 g |
| Eisenchlorid | 90 g |
| Salzsäure, konz. | 1 l |

liefert ebenfalls gute Graufärbungen, nur muß die angesetzte Beize einige Tage altern, ehe sie verwendungsfähig ist.

### 5. Färbung der Edelmetalle.

Von den Edelmetallen eignet sich besonders das Silber für die Ausführung von Färbungen, da mit verhältnismäßig einfachen und billigen Mitteln die sehr geschmackvollen und ansprechenden „Altsilbereffekte“ erreicht werden können. Die aus Silber oder versilbertem Material bestehenden Gegenstände werden in eine Lösung von 5–15 g/l Schwefelleber oder Ammoniumsulfid eingetaucht, worin sie nach kurzer Zeit eine grau-blaue Färbung (Silbersulfid) annehmen. Durch entsprechende Bearbeitung mit feuchtem Bimsmehl entstehen dann die bekannten und häufig als „oxydiertes Silber“ bezeichneten Abtönungen. Sehr schwach versilbertes Material eignet sich nicht für die Färbung, da die Schwefelleberlösung die hauchdünne Silberschicht auflöst oder im günstigsten Falle nur eine graue Farbe erzeugt.

Als ausgezeichnetes Färbemittel für Silber und versilberte Gegenstände hat sich die mehrfach erwähnte LPW-Oxydbeize „Blitz“ erwiesen, die in sehr vielen Betrieben die leicht zersetzlichen Schwefelleberlösungen verdrängt hat.

Die in der Färbetechnik verwendete französische Altsilberfärbung liefert bräunlich-graue Töne, welche durch Behandlung in zwei Lösungen hergestellt werden. Die erste Lösung besteht aus 1200 g/l Eisenchlorid, die andere Lösung aus 20 g/l Ätznatron. In der Eisenchloridlösung überzieht sich das Silber mit Chlorsilber, das in der zweiten Lösung, unter Benutzung eines Zink- oder Messingkontaktes, zu graubraunem Silber reduziert wird. Die gesamte Färbung benötigt 10–20 Sekunden bei Zimmertemperatur. Die Färbung kann in üblicher Weise mit feuchtem Bimsmehl abgetönt werden.

Der Lüstersud (Blausud) für Kupfer und Messing findet ebenfalls für die Färbung von Silber Verwendung; er liefert braune und blaue Färbungen, die besonders auf mattierten Oberflächen schöne Effekte hervorrufen. — Rein graue Überzüge ergibt außerdem noch die Grau- bzw. Arsenbeize, welche bei den Kupferlegierungen besprochen wurde.

Für die Färbung von Gold werden meistens farbige Einsetzlacke verwendet, die chemische Metallfärbung kommt hier weniger in Frage. Ähnlich liegt es bei den Platinmetallen, für die höchstens der Lüstersud benutzt werden kann.

### 6. Färbung von Nickel und Nickellegierungen, wie z. B. Neusilber.

Die Färbung von Nickel und dessen Legierungen beschränkt sich auf die Bearbeitung in Grau- und Schwarzbeizen, sofern nicht die elektrolytisch erzeugten Schwarznickelüberzüge vorgezogen werden. Nach BUCHNER ergeben sich dunkel-

graue Überzüge beim Einlegen der Teile in eine Ammoniumsulfidlösung, die mit etwas Ammoniumchlorid versetzt ist. Auch der Lüstersud kann verwendet werden, wobei zunächst gelbe, dann blaue und schließlich irisierende Farben entstehen. Zur Schwarzfärbung von Neusilber eignet sich nach KRAUSE eine Arsenbeize folgender Zusammensetzung: In 1 Liter Salzsäure werden 60 g arsenige Säure heiß gelöst, dann 60 g Kupfersulfat, 12 g Eisenchlorid, 12 g Kupferlactat, 6 g Ammoniumchlorid und 9 g Natriumthiosulfat zugesetzt. Die Gegenstände sollen wiederholt in die kalte Lösung getaucht, in kaltem Wasser gespült, in Cyankaliumlösung getaucht und wieder gespült werden.

### 7. Färbung von Blei.

Die direkte Färbung des Bleis wird in der Praxis kaum angewendet, da die auf diesem Wege erzielten Farbtöne wenig ansprechend sind. Man überzieht deshalb das Blei stets mit einem galvanischen Kupfer-, Tombak- oder Messingniederschlag, worauf dann beliebig gefärbt werden kann. Nach BUCHNER können sowohl durch eine Ammoniumsulfidlösung als auch mit Hilfe der Graubeize auf Messing Schwarzfärbungen erhalten werden.

### 8. Färbung von Zinn.

Wenn auch das Zinn eine gewisse Anzahl gefärbter Verbindungen, wie z. B. schwarzes Zinn-(2)-oxyd, braunes Zinn-(2)-sulfid, gelbes Zinn-(4)-sulfid u. ä. aufweist, so sind diese doch nicht zur chemischen Färbung verwendbar, da sie sich nicht in einer für die Metallfärbung geeigneten Weise auf der Oberfläche des Zinns abscheiden lassen. Man wird deshalb — ähnlich wie beim Blei — zunächst eine galvanisch erzeugte Zwischenschicht, wie Kupfer oder Messing, auftragen, um dann in altbekannter Weise zu färben.

Es seien hier lediglich zwei Rezepte genannt, die sich bei der direkten Färbung des Zinns noch am besten bewährt haben. Die erste Lösung besteht aus 5 g Wismutnitrat, das in 50 cm³ Salpetersäure gelöst und anschließend mit 80 g Weinsäure versetzt wird. Nach Auffüllen mit Wasser auf 1 Liter erhält man bei normaler Zimmertemperatur stahlgraue („Altzinn") Färbungen.

Eine bronzeähnliche Patina läßt sich auf Zinn durch Überstreichen mit einer Lösung von

| | |
|---|---|
| Kupfervitriol | 50 g/l |
| Eisenvitriol | 50 g/l |

und Benetzen der getrockneten Stücke mit einer Lösung von 100 g Grünspan in 300 g verdünnter Essigsäure erzielen. Die wieder getrockneten Waren werden dann mit einer auf Wachs abgeriebenen weichen Bürste und etwas Eisenoxyd poliert. Der Überzug ist nicht besonders haltbar und muß durch einen Lackanstrich widerstandsfähiger gemacht werden.

### 9. Färbung von Cadmium.

Die in den letzten Jahren immer häufigere Verwendung des Cadmiums als Rostschutzmittel sowie die schöne, dem Silber ähnliche Farbe gaben Veranlassung, sich mit der Färbung dieses Metalles mehr als bisher zu beschäftigen. Nach Untersuchungen von H. KRAUSE liefert eine aus 60 g/l Kaliumchlorat und 35–40 g/l Kupfernitrat angesetzte und bei normaler Zimmertemperatur arbeitende Lösung einen tiefschwarzen und festhaftenden Überzug. Bei entsprechender Abtönung mit feuchtem Bimsmehl entstehen sehr gute Altsilbereffekte. Allerdings läßt unter dem Einfluß der Färbung der Rostschutz des Cadmiumüberzuges etwas nach. Die Haft-

fähigkeit der Färbung soll durch Zusatz von 20–25 g/l Natriumchlorid noch verbessert werden[1]). Eine weitere von H. KRAUSE[2]) auf Grund seiner zahlreichen Versuchsreihen ermittelte Zusammensetzung für die Braunfärbung von Cadmium gibt 10–15 g/l Kupfernitrat und 2,5 g/l Kaliumpermanganat an. Die Lösung arbeitet bei 60–80°, die Färbung ist nach dem Trocknen durchzukratzen, gegebenenfalls nochmals nachzufärben und erneut zu kratzen. Ähnliche, jedoch etwas hellere Färbungen sollen mit einer aus 160 g/l Kaliumpermanganat und 60 g/l Cadmiumnitrat bestehenden Lösung bei Siedetemperatur möglich sein.

### 10. Färbung von Zink.

Zur direkten Färbung von Zink sind zwar in der Fachliteratur zahlreiche Rezepte und Vorschriften angegeben, ohne daß jedoch die Mehrzahl dieser Zusammensetzungen praktische Bedeutung in der Färbetechnik erlangt hat. Das einzige, zur direkten Färbung geeignete Verfahren, welches ansprechende, gleichmäßige und gut haftende Überzüge liefert, ist dasjenige der Schwarzfärbung. Wenn außerdem noch eine größere Anzahl von Vorschriften zur Braun-, Blau- und Grünfärbung einschließlich der Zinkirisfärbungen bekannt sind, so leiden diese Zinkfärbungen doch mehr oder weniger an einer gewissen Unzuverlässigkeit. Aus diesem Grunde wird Zink meistens zunächst vermessingt oder verkupfert und dann in üblicher Weise gefärbt.

Die Schwarzfärbung auf Zink geschieht entweder mit der Chloratbeize[3]) oder der Permanganatbeize[4]) unter den bei diesen Beizen genannten Arbeitsbedingungen. Das metallische Zink schlägt zunächst aus der Kupfersulfat enthaltenden Beize Kupfer nieder, welches durch das Kaliumchlorat bzw. Kaliumpermanganat in Kupferoxydul bzw. Kupferoxyd übergeführt wird. Nach BEUTEL und KUTZELNIGG[5]) liefert auch eine aus 5–20 g/l Ammoniummolybdat und 3–10 g/l Natriumthiosulfat hergestellte Lösung sehr schöne Schwarzfärbungen (Molybdänsesquioxyd), nachdem vorher Regenbogenfarben, die dann in Braun und schließlich in Schwarz übergehen, entstanden sind.

Bei billigen Massenartikeln findet man ab und zu noch die sogenannten Irisfarben, die nach BEUTEL aus einer

| | |
|---|---|
| Kupfersulfat . . . . . . . . . . . . . . | 36 g/l |
| Weinstein . . . . . . . . . . . . . . . . | 30 g/l |
| Natriumhydroxyd . . . . . . . . . . . | 150 g/l |

enthaltenden Lösung entstehen. Die bunten Farben sind wohl festhaftend, verändern sich jedoch bei längerem Lagern.

### 11. Färbung von Aluminium und dessen Legierungen.

Die in diesem Kapitel behandelten Aluminiumfärbungen kommen lediglich für dekorative Zwecke in Frage und können deshalb keinen Anspruch auf einen Korrosionsschutz des Grundmaterials erheben, sind also nicht mit den bekannten Schutzverfahren, wie z. B. dem MBV-Verfahren, den Jirotkaüberzügen u. ä., zu vergleichen.

Zur Färbung des Aluminiums und der Aluminiumlegierungen finden hauptsächlich Schwarz- und Graubeizen Verwendung, wobei die erhaltenen Überzüge durch entsprechendes Abtönen ein sehr schönes altsilberähnliches Aussehen annehmen. Daneben sind noch Blau- und Braunfärbelösungen in Gebrauch.

---

[1]) W. J. ERSKINE: Metal Ind., N. Y. 37 (1939) S. 123/4.
[2]) Mitt. Forsch.-Inst. Schwäb.-Gmünd 3 (1929/30) S. 72/6.
[3]) Siehe S. 1073.
[4]) Siehe S. 1072.
[5]) S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb 140 (1931) S. 295/306.

Die Schwarzfärbung von Aluminium wird nach KRAUSE mit einer Lösung von

| | |
|---|---|
| Ammoniummolybdat | 10–20 g/l |
| Ammoniumchlorid | 5–15 g/l |

vorgenommen. Die Gegenstände bleiben für etwa 2–10 Minuten in der siedenden Lösung. Bei geringerem Gehalt (5 g/l) an Ammoniumchlorid dauert die Färbung etwa 10 Minuten, bei 15 g/l dagegen nur 1–2 Minuten. Ein noch höherer Zusatz von Ammoniumchlorid macht die Oberfläche etwas rauh.

Bei der Prüfung der Permanganatbeizen fand H. KRAUSE, daß auch diese für Braun- und Schwarzfärbungen auf Aluminium verwendbar sind. Mit einer aus

| | |
|---|---|
| Kaliumpermanganat | 5–10 g/l |
| Salpetersäure (38° Bé) | 2– 4 $cm^3$/l |
| Kupfernitrat | 20–25 g/l |

bestehenden Lösung wurden innerhalb 20–30 Minuten bei 95° tiefschwarze Färbungen erhalten.

Falls bei der Schwarzfärbung von Aluminiumlegierungen Schwierigkeiten auftreten, hilft man sich derart, daß die Teile in einer der üblichen Zinkatbeizen (40 g/l Zinksulfat und 120 g/l Natriumhydroxyd) mit einer hauchdünnen Zinkschicht versehen und dann in der Schwarzbeize auf Zink schwarzgefärbt werden. Dieses Verfahren arbeitet sicher und schnell.

Zum Graufärben von Aluminium dienen die bekannten Arsenbeizen (70–75 g/l Arsenik und 70–75 g/l Soda, calc.), welche innerhalb 1–2 Minuten bei Siedetemperatur graue Überzüge ergeben und leicht mit feuchtem Bimsmehl auf „Altsilber" abgetönt werden können. Es empfiehlt sich, die gefärbten Teile in verdünnter Weinsäure nachzuspülen, um Rückstände in Poren und Rissen des Materials zu neutralisieren.

Mit der vorstehend genannten Permanganatbeize lassen sich auch Braunfärbungen herstellen, wenn der Gehalt an Kupfernitrat auf 5 g/l herabgesetzt wird. Im übrigen gelten die gleichen Arbeitsbedingungen wie bei der Schwarzfärbung. Verwendet man nur Kaliumpermanganat (50–70 g/l) bei 70–80°, so resultieren grünlich-braune Färbungen. Die Braunfärbungen eignen sich nicht zum nachfolgenden Abtönen, die dabei entstehenden Farbeffekte sind wenig schön.

Für die Blaufärbung ist der übliche Lüstersud wenig geeignet, bessere Ergebnisse werden mit einer aus 5 g/l Ferricyankalium und 5 g/l Eisenchlorid bestehenden Lösung erhalten.

### 12. Färbung von Magnesium und dessen Legierungen.

Bei der chemischen Färbung des Magnesiums kommen hauptsächlich sogenannte Graubeizen in Frage, da hiermit billige und dem Altsilber ähnelnde Effekte auf Medaillen, Plaketten u. ä. erreicht werden können. So liefert eine aus 10–20 g/l Zinksulfat und 1 $cm^3$/l konz. Schwefelsäure angesetzte Beize eine graue Färbung, die entweder in üblicher Weise abgetönt oder aber zur Erzielung einer schwarzgrauen Farbe noch in der Schwarzbeize auf Zink nachgefärbt wird.

Eine Schwarzbeize zur direkten Färbung von Magnesium besteht aus

| | |
|---|---|
| Natriumbichromat | 70 g/l |
| Kupferchlorid | 20 g/l |
| Schwefelsäure, konz. | 1 g/l. |

Durch Abreiben mit feuchtem Bimsmehl können auch hier Altsilbertönungen, jedoch mit etwas härteren Übergängen, hergestellt werden. Schließlich sei auch auf eine Salpetersäure und Alkalichromat enthaltende Lösung hingewiesen, die eine messinggelbe Färbung erzeugt.

## III. Elektrolytische Metallfärbung.

### A. Kathodische Niederschläge.

#### 1. Arsenniederschläge[1]).

Arsenniederschläge werden zur Graufärbung von Messing, Kupfer usw. benutzt. Nach Langbein besteht das Arsenbad (Grauglanzoxydbad) aus

| | |
|---|---|
| Arsenik | 50 g/l |
| Natriumpyrophosphat | 20 g/l |
| Cyankalium | 50 g/l. |

Es wird mit 3–4 V unter Verwendung von Kohle- oder Stahlanoden gearbeitet. Die normale Expositionszeit beträgt 10–20 Minuten. Arsen ist bekanntlich giftig, eine gewisse Vorsicht ist deshalb geboten.

Nach neueren Angaben in der Literatur haben sich auch Arsenbäder mit Soda, an Stelle des Natriumpyrophosphates, bewährt. Die Arsenüberzüge lassen sich ebenfalls in üblicher Weise abtönen.

#### 2. Antimonniederschläge[2]).

Antimonniederschläge besitzen eine ähnliche Farbe wie die Arsenniederschläge. Das einfachste Antimonbad besteht aus 40–60 g/l Schlippeschem Salz (Natriumsulfantimonat) und liefert bei 3–4 V, unter Benutzung von Kohle- oder Stahlanoden, innerhalb weniger Minuten die bekannten grauen Überzüge.

#### 3. Schwarznickelniederschläge.

Schwarznickelniederschläge sind im Kapitel „Nickel“[3]) besprochen worden.

#### 4. Schwarzchromniederschläge.

Diese wurden bei Besprechung der Verchromung behandelt[4]).

#### 5. Elektrolytische Patinierung von Kupfer.

Dieses Verfahren wird in einem Elektrolyten durchgeführt, der aus 23 g/l Kupfersulfat und 89 g/l Kaliumbichromat besteht. Als Anoden dienen Kupfer- oder Messingplatten, die Badspannung beträgt 6 V.

#### 6. Das Electrocolor-Verfahren[5]).

**a) Allgemeines.** Bereits bei Besprechung der Elektrochemie des Kupfers wurde erwähnt, daß die Reduktion des zweiwertigen Kupfers an der Kathode nicht bis zum Metall zu gehen braucht, sondern auch bei der einwertigen Stufe stehen bleiben kann. Hierbei bildet sich auf der Kathode Kupferoxydul. Diese Reaktion ist die Grundlage des Electrocolor-Verfahrens, welches in USA. entwickelt wurde und infolge der Schönheit und Leuchtkraft der damit erzielbaren Interferenzfärbungen bereits auf verschiedenen Gebieten praktische Anwendung gefunden hat.

In ähnlicher Weise kann man Interferenzfärbungen auch durch die hauchdünne Abscheidung von Eisenniederschlägen erhalten.

**b) Prinzip.** Aus geeignet zusammengesetzten milchsauren Kupferbädern wird auf den zu veredelnden Metallteilen ein hauchdünner Überzug von Kupferoxydul

---

[1]) Siehe S. 889. — [2]) Siehe S. 887.
[3]) Siehe S. 554. — [4]) Siehe S. 628.
[5]) Das Vertriebsrecht für Europa liegt in den Händen der Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig.

erzeugt. Dieser Niederschlag ist so dünn, daß sich seine Stärke in der Größenordnung der sichtbaren Lichtwellenlängen (oder eines Vielfachen davon) bewegt. Durch passende Einstellung der Schichtstärke hat man es in der Hand, jede gewünschte Spektralfarbe auf dem zu veredelnden Metallgrund zu erzeugen. Der so entstehende Farbeindruck ist lediglich hervorgerufen durch die bekannte Erscheinung des Irisierens dünner Häutchen (z. B. von Ölhäuten auf Wasser) und nicht durch die Erzeugung eines Farbstoffes von bestimmter Eigenfärbung.

Während der Farbgalvanisierung wächst die Schichtstärke des Niederschlages, wodurch sämtliche Spektralfarben in einer bestimmten Reihenfolge durchlaufen werden, und zwar von gelb über orange, rot, purpur, violett nach grün, worauf die gleiche Reihe in „zweiter Ordnung“ wiederholt wird, als gelb, orange, rot, violett, grün usw. Dieser Farbzyklus kann fünf- bis sechsmal durchlaufen werden, wobei die gleichen Farben jeweils in dunklerer Schattierung wiederkehren.

Die zur Erzeugung eines bestimmten Farbeindruckes nötige Schichtstärke hängt demnach nur von der Einhängezeit ab, sofern die übrigen Arbeitsbedingungen, wie Temperatur, Spannung, Badzusammensetzung und Badbewegung, genau konstant gehalten werden. Man kann also bei Konstanthaltung dieser Arbeitsbedingungen allein durch Einstellung der Zeit einen bestimmten Farbton erhalten.

**c) Patente.** Das DRP. 661938[1]) vom 7. 9. 1935 beschreibt das Verfahren durch die folgenden Patentansprüche:

1. Verfahren zum Färben von Metallgegenständen durch elektrolytisches Niederschlagen von Metalloxyden an der Kathode in einem alkalischen Bade, dadurch gekennzeichnet, daß Kupferoxyd auf dem die Kathode bildenden Gegenstand in dem gelöste Kupfersalze enthaltenden alkalischen Bad niedergeschlagen wird und daß eine so niedrige Stromdichte und -spannung benutzt wird, die zum Niederschlagen metallischen Kupfers nicht ausreicht, dagegen genügt, um eine gleichmäßige, zusammenhängende Kupferoxydschicht auf dem Gegenstand niederzuschlagen, die bei der Abscheidung der Reihe nach verschiedene durch die Schichtstärke bestimmte Farbtöne zeigt, wobei mit dem Niederschlagen aufgehört wird, sobald die gewünschte Farbe erreicht ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die gefärbte Schicht dünn genug ist, so daß die darunterliegende Farbe des metallischen Gegenstandes das Aussehen beeinflussen kann.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Schichtbildung der Gegenstand elektrolytisch mit einer dünnen metallischen Kupferschicht überzogen wird, die als Untergrund für die farbige Schicht dient.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Strom unterbrochen wird, wenn die gewünschte Färbung mehrmal in aufeinanderfolgendem Kreislauf verschiedener Interferenzfärbungen erschienen ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die alkalische Lösung gelöste organische Stoffe enthält.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Ätznatron verwendet wird, um die Lösung alkalisch zu machen.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung gelöstes Kupfersulfat, Milchsäure und Ätznatron enthält.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß nach einer ersten Schichtbildung ein gewünschtes Muster auf der Oberfläche mit einem Isolierstoff abgedeckt und der Gegenstand dann einer zweiten Schichtbildung unterworfen wird, die eine andere gewünschte Färbung auf dem nicht abgedeckten Teil des Gegenstandes hervorruft.

Ausführungsbeispiel: Der zu färbende Gegenstand wird erst poliert, gereinigt und in der üblichen Weise gespült. Hierauf wird er in ein Bad als Kathode eingehängt, welches aus

| | |
|---|---|
| Kupfersulfat . . . . . . . . . . | 96 g/l |
| Milchsäure . . . . . . . . . . . . | 125–150 cm³/l |
| Ätznatron . . . . . . . . . . . . | 96–108 g/l |

[1]) The Kansas City Testing Laboratory in Kansas City, Missouri.

zusammengesetzt ist. Als Anode wird Kupfer verwendet. Bei einer Spannung von 0,25 V und einer Temperatur von 22–25° beträgt die Stromdichte 0,05 A/dm². Während des Arbeitens bildet sich ein Farbton, der sich beim Fortschreiten des Vorgangs ändert.

Das DRP. 666756[1]) vom 7. 9. 1935 beschreibt die Erzeugung von Färbungen durch Eisenabscheidung. Die Patentansprüche lauten:

1. Verfahren zum Färben von Metallgegenständen durch elektrolytisches Niederschlagen von Eisen in einem alkalischen Bad und nachfolgende Oxydation des Niederschlags, dadurch gekennzeichnet, daß der Gegenstand in einer organische Zusatzstoffe, wie z. B. Cyanide, enthaltenden alkalischen Eisensalzlösung elektrolytisch in solcher Stärke mit einer Eisenschicht überzogen wird, daß die erzeugte Schicht gedämpfte Interferenzfarben gleichmäßiger Färbung zeigt, welche durch die Stärke der Schicht bestimmt sind, und daß die Behandlung bei der der gewünschten Färbung entsprechenden Stufe unterbrochen wird und der Metallüberzug zur Erhöhung der Durchsichtigkeit und zum Erzielen glänzender Interferenzfärbung vorzugsweise durch Erhitzen an der Luft oxydiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Niederschlagen unterbrochen wird, wenn die gewünschte Färbung bereits ein- oder mehrmal im Kreislauf erschienen ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das alkalische Bad als Zusätze gelöste organische Stoffe, wie Zucker, Glycerin, Tartrate oder Lactate, enthält.

**d) Einzelheiten zur Farbgalvanisierung nach dem Electrocolor-Verfahren.** Welche Metalle können gefärbt werden? Nach dem Electrocolor-Verfahren können folgende Metalle ohne Zwischenschicht direkt gefärbt werden: Kupfer, Messing, Bronze, Silber, Arsen, Alpaka, Schwarznickel. Bei Nickel und Eisen ist eine besondere Vorbehandlung zweckmäßig, wobei im allgemeinen eine Unterkupferung vorgesehen wird. Auch Chrom kann man im aktiven Zustand färben; im passiven Zustand nimmt es keine Färbung an.

Nicht geeignet für direkte Farbgalvanisierung sind: Aluminium und seine Legierungen, Zink und Zinkspritzguß, Britanniametall, Zinn, Blei und Antimonlegierungen.

Stromverhältnisse. Es wird meist mit einer Spannung von 0,35 V gearbeitet, und zwar ungeachtet der im Bade vorhandenen Warenmenge. Eine Berechnung der Warenoberfläche ist also nicht erforderlich. Bei Erzeugung von Pigmentfarben wird die Spannung bei 43° bis zu 0,5 V erhöht. Über 0,5 V besteht die Gefahr des Anbrennens; außerdem läßt dann die Streufähigkeit des Bades nach.

Die richtige Einstellung des Bades. Um eine genaue Farbeinstellung zu ermöglichen, ist es nötig, den Elektrolyten jeden Morgen auf eine bestimmte Standardbezugsfarbe einzustellen. Diese Standardbezugsfarbe ist das sogenannte „Standardgrün". Es ist das erste Grün zweiter Ordnung, d. h. das Grün, welches unmittelbar nach dem Rotviolett zweiter Ordnung auftritt.

Die Lackierung der Färbungen. Da die nach dem neuen Verfahren erzeugten Farbschichten sehr dünn und empfindlich sind, werden sie durch den Luftsauerstoff bereits in wenigen Tagen etwas verändert. Es ist deshalb dringend notwendig, die Farbschichten durch einen dichten Lack von besonderer Güte und Härte zu decken. Schon eine geringfügige Durchlässigkeit des Lackes für atmosphärische Einflüsse würde die Beständigkeit der erzeugten Farben in Frage stellen. Zur Lackierung von Electrocolor-Färbungen sind deshalb Speziallacke entwickelt worden.

Pigment-Färbungen. Außer den normalen hauchdünnen Interferenzfärbungen kann man im Electrocolorbad auch wesentlich stärkere Pigmentfarben zur Abscheidung bringen. Allerdings ist die Zahl der erreichbaren Farbnuancen sehr gering und bewegt sich hauptsächlich zwischen gelb, braun und rot.

---

[1]) The Kansas City Testing Laboratory in Kansas City, Missouri.

Bei genügend langer Einhängezeit ist es möglich, Farbniederschläge von 25 μ Stärke und mehr zur Abscheidung zu bringen. Bei der Pigmentfarbenabscheidung arbeitet man mit einer Temperatur von 43° und einer Spannung von 0,4–0,5 V.

Der Arbeitsgang bei der Erzeugung von Interferenzfärbungen. Bei der Farbgalvanisierung empfiehlt es sich, folgende Reihenfolge der Arbeitsgänge einzuhalten: 1. Vorbehandlung des Grundmetalls, 2. Aufhängung auf Gestelle, 3. Heiße elektrolytische Entfettung, 4. Spülung in warmem Wasser, 5. Tauchen in Cyanidlösung, 6. Wasserspülung, 7. Säurebeize, 8. Spülung unter der Brause (Punkte 5–8 wahlweise!), 9. Carbonatbeize, kathodisch, 10. Warmwasserspülung, 11. Farbgalvanisierung, 12. Lactatspülung, 13. Spülung unter der Brause, 14. Tauchen in heißes Wasser, 15. Tauchen in wasserentfernende Mittel (Äthylacetat, Aceton, Spiritus o. ä.), 16. Trocknen im Ofen, 17. Prüfung, 18. Abnehmen von den Gestellen, 19. Lackieren.

## B. Anodische Metallfärbungen.

Die auf anodischem Wege erzeugten Metallfärbungen lassen sich nach der Art der benutzten Elektrolyte unterteilen in solche, die durch Oxydation des Grundmaterials selbst entstehen (Beispiel 1 und 2) und solche, die durch Abscheidung von Oxyden oder Superoxyden solcher Metalle gebildet werden, die im Elektrolyten als Salze vorliegen und dort auch wieder ergänzt werden müssen (Beispiel 3).

### 1. Grüne Patina.

Unter den verschiedenen in der Fachliteratur erwähnten elektrolytischen Patinafärbungen sei nur das im Besitz der Württembergischen Metallwarenfabrik, Geislingen, befindliche DRP. 500951 vom 27. 8. 1927 zur elektrolytischen Patinierung von Kupfer genannt. Laut Patent besteht der Elektrolyt aus einer Lösung von etwa 50 g/l kalz. Soda und 50–75 g/l Natriumnitrit. Innerhalb 5–10 Minuten werden bei 3–4 V und 1 A/dm² sehr schöne grüne Überzüge erhalten. Es ist vorteilhaft, die Ware gegebenenfalls vor der Färbung noch zu verkupfern und kurz zu verquicken. Als Kathoden dienen Kupferbleche. Die Patina ist durch Überbürsten mit Wachs oder dergleichen zu schützen.

### 2. Schwarzfärbung von Zinn.

Bei Verwendung eines aus

| | |
|---|---|
| Natriumphosphat . . . . . . . . . . . | 100 g/l |
| Phosphorsäure, konz. . . . . . . . . . . | 20 cm³/l |

bestehenden Elektrolyten[1]) lassen sich auf Zinn sehr schöne und gleichmäßige Schwarzfärbungen erzielen, die mit feuchtem Bimsmehl nach Belieben abgetönt werden können. Das Bad arbeitet bei 70–80°, 2–4 V und 3–4 A/dm². Als Kathoden werden Eisenbleche verwendet.

### 3. Farbige Superoxydniederschläge.

Die anodische Abscheidung von Bleisuperoxyd aus alkalischen Lösungen ist seit langen Zeiten unter der Bezeichnung „Nobilische Ringe“ bekannt. Ihre Ausnutzung für die dekorative Färbung von Metallgegenständen ist heute ziemlich in den Hintergrund getreten und durch die im Handel befindlichen irisierenden Lacke

[1]) R. Kerr u. D. J. Macnaughtan: Int. Tin Res. techn. Publ. Ser. A. Nr. 48 (1937).

oder das Electrocolor-Verfahren verdrängt worden. Der zur Herstellung dieser anodischen Färbung benutzte Elektrolyt bestand beispielsweise aus einer Lösung von

Natriumhydroxyd . . . . . . . . . . . 50 g/l
Bleioxyd . . . . . . . . . . . . . . . . 5 g/l.

Der mit der irisierenden Färbung zu versehende metallische Gegenstand wird darin als Anode eingehängt, während ein Platin- oder Neusilberdraht als Kathode dient.

Gewöhnlich wird der Gegenstand auf den Boden des Gefäßes gelegt, um die nacheinander entstehenden Farbeneffekte beobachten und nach Belieben zur Fixierung des betreffenden Farbtones unterbrechen zu können. Die verschiedenen Farben zeigen sich in allen Tönungen nacheinander, und zwar zuerst gelb, dann violett, blau, purpurrot und zum Schluß grau bis schwarzbraun, häufig auch mehrere Farbtöne gleichzeitig. Die entstehende Farbe wird lichter oder dunkler, sie verändert sich mehr oder weniger rasch, je nach der Stromstärke, der Entfernung der Kathode von der Ware und der Temperatur des Bades. Um die fertige Irisierung für die Dauer zu erhalten und gegen Veränderungen zu schützen, überzieht man sie mit farblosem Lack.

Eine neuzeitliche Ausführung dieses Färbeprozesses stellt das LPW-Eldan-Verfahren[1]) zur Schwarzfärbung von Eisen und Stahl dar. Die alkalische Lösung von Bleioxyd enthält außerdem organische Nitroverbindungen, z. B. Nitrobenzoesäure, wodurch die Superoxydabscheidung begünstigt, der entstandene Niederschlag verdichtet und in der Färbung vertieft wird, so daß mit Hilfe dieses Verfahrens eine satte Schwarzfärbung erzielt werden kann. Zum Ansetzen des Bades können geschweißte Eisenbehälter verwendet werden, in denen der Elektrolyt auf einer Temperatur von 65–70° gehalten werden muß.

Als Kathoden dienen eingehängte Stahlbleche oder der Eisenbehälter selbst. Die Badspannung schwankt je nach der Entfernung der Ware von der Kathode zwischen 2 und 4 V. Die Stromdichte von 0,7–1,0 A/dm² ist im Interesse einer einwandfreien Färbung möglichst genau einzuhalten. Die Schwarzfärbung ist hauptsächlich für Eisenteile vorgesehen, doch können auch nichtrostende Stahllegierungen, Chrom sowie Zink oder verzinkte Gegenstände auf die gleiche Art gefärbt werden. Messing, Nickel und Kupfer sind hingegen zuvor zu verstählen, zu verchromen oder zu verzinken. Die Verzinkungsdauer soll beispielsweise 10–15 Minuten betragen, bei der Verchromung genügen 3–5 Minuten.

Entsprechend der Eigenart des Prozesses müssen die Teile an Eisendrähten eingehängt, bei leichteren Stücken an diesen festgeklemmt werden. Gute Kontaktgebung ist unbedingt erforderlich, da Wackelkontakte den Färbeprozeß unterbrechen und dann zumeist keine schwarzen Färbungen, sondern nur Irisfarben auftreten. In gleicher Weise wirkt ein Herausnehmen der Ware während des Färbeprozesses schädlich. Das Streuvermögen dieser Bäder ist verhältnismäßig gering, weshalb Abblendungen der Gegenstände durch die Aufhängung zu vermeiden sind. Die Eldanfärbung läßt sich an normalen Polierscheiben auf Hochglanz bringen. Ein nachträgliches Überziehen mit Zaponlack ist zweckmäßig, da hierdurch, wie auch durch Einfettung mit säurefreiem Öl die Tiefe der Schwärzung gesteigert wird. Abtönungen ähnlich der Altsilberimitation sind infolge der Härte der Eldanschicht nicht möglich. Desgleichen dürfen fertigbehandelte Gegenstände nicht mehr deformiert werden.

## IV. Nachbehandlung.

Alle Metallfärbungen sind nach Möglichkeit mit einem schützenden Überzug zu versehen, um sie vor schädigenden Einflüssen der Luft, von Gasen und Dämpfen,

[1]) Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig: DRP. 669414 vom 18. 4. 1937 (Erf. A. VOLLMER).

des Handschweißes usw. zu bewahren. Meistens findet farbloser Zaponlack Verwendung, der entweder durch Tauchen, Streichen oder Spritzen aufgetragen wird. Bei Patinierungen nimmt man dagegen gern ein Einwachsen der Teile vor, indem diese an einer weichen Bürste, unter Zuhilfenahme von einem Stück Wachs, überbürstet werden. Die Gegenstände erhalten dadurch einen eigenartigen, etwas matten, jedoch sehr ansprechenden Glanz. Der Wachsüberzug kann auch durch Eintauchen des Gegenstandes in eine mit etwas Wachs versetzte Benzinlösung erhalten werden. Beim Herausnehmen verdunstet das Benzin und die dünne Wachsschicht umgibt die Oberfläche des Gegenstandes vollkommen gleichmäßig.

## 9. Anodische Abscheidung von Gummi.

Die Verfahren zur anodischen Abscheidung von Gummi gründen sich auf die Entdeckung, daß die Gummiteilchen in einer Latexsuspension in alkalischer Lösung eine negative Ladung tragen und unter der Einwirkung des Stromes zur Anode wandern. Dieser Vorgang wird als Elektrophorese bezeichnet. Die elektrische Beladung und gegenseitige Abstoßung dieser kleinen, stets in Bewegung befindlichen Teilchen verhindert andererseits wieder das Zusammenballen und Ablagern, solange keine Stromanwendung stattfindet. Sie bleiben als „Sol“ in Lösung. C. SCHAEFER[1]) bringt eine gute Zusammenstellung der wichtigsten Merkmale dieses Prozesses, der hier nur in den Grundzügen erwähnt werden soll[2–6]).

Die Latexmilch muß zunächst durch Zugabe von Ammoniak stabilisiert werden. Die Lösung enthält dann neben 20 g/l Ammoniak und 30 g/l anderen Salzen etwa 35% Gummisubstanz. Auch die zur Vulkanisation benötigten Stoffe können der Lösung sofort mit zugefügt werden. Sie werden eigentümlicherweise gleichmäßig verteilt mit dem Gummi zusammen anodisch abgeschieden. Die Kathoden werden im Bade durch Diaphragmen von den Anoden getrennt, wodurch gleichzeitig die Aufrechterhaltung der $p_H$-Zahl erleichtert wird.

Der Gummi wird auf zuvor verzinkten Teilen dadurch abgeschieden, daß das Zink zunächst in Lösung geht und die Neutralisation und Koagulation der negativ geladenen Gummiteilchen bewirkt. Weiterhin verursacht der Strom eine Entwässerung dieser Ablagerungen, so daß es möglich ist, Schichten mit 65% fester Substanz zu erhalten, obgleich die Lösung nur 35% davon enthält. Die in der Gummischicht enthaltenen Kanäle sichern auch bei längerer Einhängezeit den Zutritt des Elektrolyten zur Anode und das weitere Anwachsen. Die Niederschlagsmenge ist direkt abhängig von der Stromdichte und Niederschlagsdauer. Als besondere Eigenart dieses Prozesses ist noch zu erwähnen, daß trotz der Notwendigkeit des anodisch in Lösung gebrachten Zinks die abgelagerte Gummischicht etwa 500 mal so stark ausfällt wie die entsprechende, berechnete Zinkmenge. Die Stromdichten liegen bei 0,75–2,3 A/dm², bei Spannungen zwischen 10 und 100 V. Das mitabgelagerte Zinkoxyd unterstützt die spätere Vulkanisation. Hervorzuheben ist vor allem auch das gute Streuvermögen der benutzten Lösungen, das die Gummiabscheidung auch auf kompliziert gestalteten Gegenständen stark erleichtert. Trotz alledem wird das Verfahren bisher nur wenig ausgenutzt und ist mit vielerlei Schwierigkeiten verbunden, über die H. KRAUSE[7]) eine Reihe von Aufzeichnungen bringt.

---

[1]) Metal Ind., N. Y. 37 (1939) S. 227, 334.

[2]) Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y. (Erf. S. E. SHEPPARD und L. W. EBERLIN): A.P. 1476374 vom 4. 12. 1923. — [3]) Anode Rubber Co. (Erf. P. KLEIN): A.P. 1548689 vom 4. 8. 1925.

[4]) Eastman Kodak Co. (Erf. S. E. SHEPPARD und C. L. BEAL): A.P. 1589325 vom 15. 6. 1926.

[5]) American Anode Inc. (Erf. P. KLEIN und A. SZEGVARI): A.P. 1825736 vom 6. 10. 1931.

[6]) S. E. SHEPPARD: Trans. Amer. electrochem. Soc. 52 (1927) S. 47/82.

[7]) Galvanotechnik (SV.) S. 245/8.

# E. Prüfung von Bädern und Niederschlägen.

## 1. Baduntersuchungen.

### I. Allgemeine Bemerkungen.

#### 1. Die Notwendigkeit der Badkontrolle.

Bereits bei Besprechung der einzelnen Bäderarten ist darauf hingewiesen worden, wie wichtig es ist, galvanische Bäder in ihrer Zusammensetzung konstant zu halten, um gleichmäßige Niederschläge zu erzielen. Auch früher war diese Konstanthaltung nötig und wurde vom Meister an Hand des Aussehens der Anoden und der Niederschläge sowie anderer äußerer Anzeichen mit gutem Erfolg vorgenommen. Die Entwicklung der Galvanotechnik hat nun einmal die Einführung einer Anzahl neuer und teilweise empfindlicher Bäder mit sich gebracht, andererseits der galvanotechnischen Industrie zu einer Ausbreitung verholfen, die es nicht immer möglich macht, daß in allen derartigen Betrieben erfahrene Galvaniseure oder Meister vorhanden sind. Es muß heute auch der angelernte Arbeiter eine galvanische Anlage bedienen können an Hand der Anleitungen, die ihm von seinem Vorgesetzten und der Lieferfirma gegeben werden. Die fehlenden Erfahrungen aber müssen durch eine häufige Untersuchung des Bades ausgeglichen werden.

Auf die Regelmäßigkeit der Kontrollanalysen ist dabei besonderer Wert zu legen. Es ist sicher angenehmer und zeugt außerdem von einem eingelaufenen Betrieb, wenn die Untersuchung wochenlang die Fehlerlosigkeit der Lösungen bestätigt, als wenn man im Glauben, es sei alles in Ordnung, die Untersuchung erst durchführt, wenn das Bad versagt. Da für diesen Fall die notwendige Übung bei der Durchführung der Bestimmungen fehlt, werden die Ergebnisse ungenau oder ganz falsch, und der Wert der Kontrolle ist gleich Null.

#### 2. Möglichkeiten der Baduntersuchung.

Für die Untersuchung der Bäder stehen theoretisch sämtliche Hilfsmittel der analytischen und physikalischen Chemie zur Verfügung, wie z. B. die Gewichtsanalyse, Maßanalyse, Kolorimetrie, Elektroanalyse, elektrometrische Maßanalyse, Spektroskopie, Polarographie, Leitfähigkeitsmessung, Dichtebestimmung, $p_H$-Bestimmung u. a.

In großen Betrieben werden zur Kontrolle umfangreicher galvanischer Anlagen mehrere dieser Möglichkeiten herangezogen, auch werden mit deren Hilfe Versuchsarbeiten im halbtechnischen Maßstab durchgeführt. Einige dafür in Frage kommende Verfahren sind bereits besprochen worden, so die Stromausbeutebestimmung im Teil I und die $p_H$-Messung im Teil II A.

Die Kontrolle der Bäder auf praktisches Arbeiten und die Durchführung von Versuchen mit Badzusammensetzungen, besonderen Zusätzen usw. setzt das Vor-

handensein von kleinen Bädern voraus, deren Versagen keinen Verlust bedeutet. Während zur Badkontrolle bereits $^1/_4$-Liter-Bäder genügen, arbeitet man bei Versuchsarbeiten meist mit 10–20 Liter Badlösung, da erfahrungsgemäß die Ergebnisse im Großversuch andere sind als bei Verwendung der ganz geringen Mengen. Einen hierfür geeigneten Versuchstisch zeigt Abb. 565[1]). Die Bäder sind sämtlich in den Tisch eingelassen. Die Meßinstrumente sind nicht eingezeichnet, sie werden je nach Raumanordnung auf einem Schaltschrank oder einer Schalttafel befestigt. Die Stromquelle und die zur Untersuchung benötigten Glasgefäße sowie Vorratslösungen sind, wie aus der Abbildung ersichtlich, im Tisch untergebracht; auch eine Absaugung, z. B. bei Chrombädern, kann unter der Tischplatte eingebaut werden.

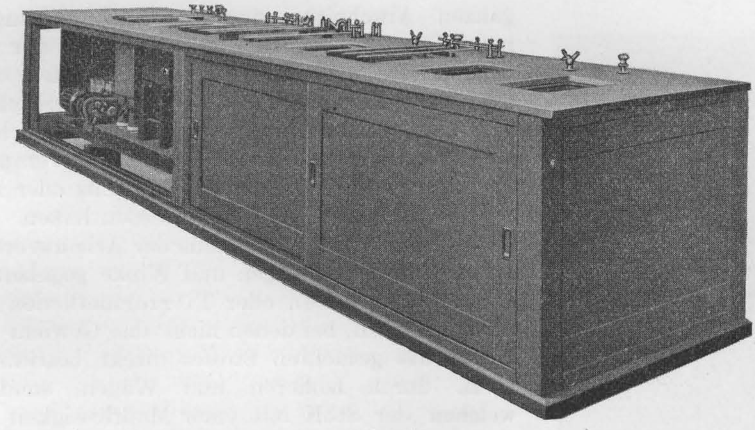


Abb. 565.

Soweit die oben aufgezählten Möglichkeiten der Analyse der Badflüssigkeit dienen, werden sie in der Mehrzahl nur in großen, gut ausgestatteten Spezial-Laboratorien durchgeführt werden können, da sie zum Teil kostspielige Apparaturen und gut darauf eingearbeitetes Personal benötigen. Beides aber ist in der Industrie nur in den seltensten Fällen vorhanden, d. h. nur da, wo für die Untersuchung ein solches Laboratorium zur Verfügung steht. Den dort beschäftigten Chemikern oder Laboranten fehlt nun in den meisten Fällen die praktische Kenntnis der galvanotechnischen Vorgänge und der Auswirkung von Zusätzen auf die Bäder. Es ist deshalb grundsätzlich wünschenswert, daß die Untersuchungen von den Personen ausgeführt werden, die praktisch an den Bädern zu tun oder die Aufsicht darüber haben. Um dies aber zu ermöglichen, müssen die Bestimmungen ohne teure Apparate und so einfach durchführbar sein, daß auch der chemisch Ungeschulte bei gutem Willen und einiger Übung die Bäder sicher analysieren kann.

Derartige Methoden mögen vielleicht nicht ganz so genau sein wie die übrigen, doch darf man sich dadurch nicht beirren lassen: Die ersten Dezimalen interessieren in der Galvanotechnik nur in den seltensten Fällen, die zweiten oder gar dritten überhaupt nicht. Es ist völlig unwichtig, zu wissen, ob ein Kupferbad 19,5 oder 19,8 g/l Cu enthält; wichtig ist, ob es 20 oder 25 g/l sind und ob der Cyanidgehalt diesen Werten entspricht. Selbstverständlich wächst die Genauigkeit auch dieser Bestimmungen mit der Übung.

Aus der Fülle der Möglichkeiten bleiben aus den genannten Gründen praktisch nur die maßanalytischen oder Titrations-Verfahren übrig, soweit die Zu-

[1]) Hersteller: Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig.

sammensetzung der Bäder bestimmt werden soll. Für die Durchführung dieser Analysen werden von den Langbein-Pfanhauser Werken A.-G. Analyseneinrichtungen vertrieben, die die sämtlichen benötigten Geräte und Lösungen enthalten. Unter dem Gesichtspunkt größtmöglicher Einfachheit in Methode und Zubehör sind diese Einrichtungen zusammengestellt worden und auf Verfahren aufgebaut, die zu einem hohen Genauigkeitsgrad entwickelt werden konnten.

### 3. Die Durchführung einer Titration.

Es würde zu weit führen, an dieser Stelle die Grundlagen der gesamten Maßanalyse zu erläutern. Wer sich darüber unterrichten will, für den ist am Ende des ganzen Abschnitts eine Zusammenstellung geeigneter Literatur gegeben. Hier können nur eben die verwendeten Methoden beschrieben werden, ohne daß auf die chemischen Umsetzungen im einzelnen eingegangen wird. Es werden außerdem nicht sämtliche für die betreffende Bestimmung empfohlenen Verfahren angeführt, sondern nur eins oder zwei, die sich als besonders geeignet erwiesen haben.

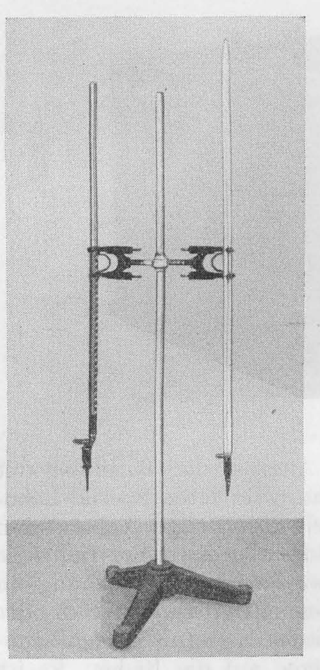


Abb. 566.

Zum besseren Verständnis der Arbeitsvorschriften seien einige Erklärungen und Winke gegeben. Unter maßanalytischen oder Titriermethoden versteht man Analysen, bei denen nicht das Gewicht oder die Menge des gesuchten Stoffes direkt bestimmt wird, z. B. durch Isolieren und Wägen, sondern bei welchen der Stoff mit einer Maßflüssigkeit zur Reaktion gebracht und seine Menge durch die Menge der verbrauchten Maßflüssigkeit angegeben wird. Daraus geht hervor, daß die Zugabe der Titrierlösung so langsam geschehen muß, daß nicht mehr verbraucht wird, als tatsächlich zur Umsetzung erforderlich ist, und daß ferner die verbrauchte Menge gut ablesbar sein muß.

Man füllt die Titrierlösungen deshalb in Büretten (Abb. 566), das sind geeichte Glasrohre, die mit einer $^{1}/_{10}$-cm$^3$-Teilung und einem unten angebrachten, eingeschliffenen Glashahn versehen sind. Durch die Oberflächenspannung erscheint die Flüssigkeitsoberfläche in dem Glasrohr gekrümmt. Man liest deshalb bei farblosen Flüssigkeiten die tiefste Stelle der gekrümmten Fläche, des Meniskus (Abb. 567), ab, während man bei dunkelgefärbten Lösungen, wie Kaliumpermanganat, notgedrungen den oberen Rand ablesen muß.

Hierzu bringt man die Augen in die Höhe des Meniskus, andernfalls ergeben sich Ablesefehler. Bei Beginn der Titration muß die Lösung auf 0 gestellt sein oder auf einen anderen Punkt, den man jedoch genau ablesen muß. Am zweckmäßigsten wählt man 0 als Ausgangspunkt, weil man dann den Verbrauch ablesen kann, ohne erst den Anfangswert abziehen zu müssen.

Neben den einfachen Büretten sind vielfach die sogenannten Büretten mit Schellbachstreifen in Gebrauch. Das ist ein blauer Emaillestreifen auf weißem Grund an der Rückseite der Bürette. Bei Betrachten erscheint der Streifen an der Flüssigkeitsoberfläche eingeschnürt (Abb. 568). Diese Büretten eignen sich besonders für farblose Flüssigkeiten.

Die Titrierlösungen müssen, um ihren Zweck erfüllen zu können, einen genau bekannten Gehalt an wirksamen Stoffen besitzen, sie müssen „genau eingestellt sein". Sie werden meist so konzentriert hergestellt, daß sie im Liter ein Grammäquivalent der betreffenden Substanz enthalten, das ist die Menge, die mit einem Grammolekül einer einwertigen Substanz sich vollständig, ohne Überschuß des einen oder anderen Teils, umsetzen kann[1]). Diese Menge hängt also mit der Wertigkeit zusammen und ist für einwertige Substanzen gleich dem Molekulargewicht in Gramm, gelöst im Liter, z. B.

$NaOH$, Molekulargewicht 40,0, Normallösung enthält 40,0 g/l $NaOH$,
$HCl$, Molekulargewicht 36,5, Normallösung enthält 36,5 g/l $HCl$;

für mehrwertige Substanzen $= \frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{Wertigkeit}}$, z. B. für

Schwefelsäure $H_2SO_4$ enthält die Normallösung $\frac{98}{2} = 49$ g/l $H_2SO_4$.

Gleiche Mengen von Lösungen gleicher Normalität setzen sich also ohne Rückstand um, wenn eine Umsetzung überhaupt möglich ist, wie z. B. 10 $cm^3$ n/1 $H_2SO_4$ und 10 $cm^3$ n/1 $NaOH$.

Wie wir sehen, nennt man diese Lösungen „Normallösungen" oder bezeichnet sie als z. B. „normale Natronlauge" oder „n/1-Natronlauge" oder „n-Natronlauge". Zum Zwecke größerer Genauigkeit setzt man sie oft in ganzen oder geteilten Vielfachen dieser Normalmengen an und spricht dann von „5n $H_2SO_4$" oder „n/10 bzw. 0,1n HCl".

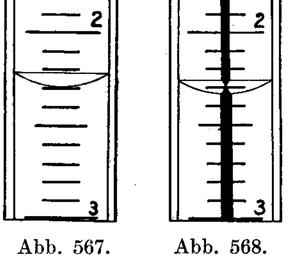


Abb. 567. Abb. 568.

In den Einzelbestimmungen werden oft Titrierlösungen erwähnt, die keine „Normal"-Bezeichnung tragen, sondern bei welchen in Klammern eine Anzahl g/l genannt ist, z. B. „Natriumthiosulfatlösung [39 g/l]". Das bedeutet, daß hier keine Normallösung vorliegt, sondern daß die in der Klammer angegebene Konzentration der Lösung gewählt wurde, um die Ausrechnung zu erleichtern, wenn nicht ganz einzusparen. In solchen Fällen ergibt meist die an der Bürette abgelesene Anzahl $cm^3$ verbrauchter Maßlösung den Gehalt des Bades an dem gesuchten Stoff in g/l.

Die Büretten werden an Stativen fest eingespannt. Sie müssen vor dem Einfüllen der Titrierlösung ganz sauber und trocken sein, da Flüssigkeitsreste ja den Gehalt der Maßlösung ändern, nämlich diese verdünnen würden. Aber auch Titrierlösung darf nicht darin eintrocknen, da sich nach dem Füllen die Lösung verstärken würde. Es ist also hier größte Reinlichkeit geboten. Am besten entleert man bei Arbeitsschluß die Bürette, spült sie mit destilliertem Wasser gut aus und spannt sie nach Herausnehmen des Hahnkükens umgekehrt, mit der Einfüllöffnung nach unten, in das Stativ ein. Sie trocknet dann über Nacht aus und kann früh frisch gefüllt werden. Das Hahnküken ist öfters mit säurefreier Vaseline (Hahnenfett) leicht einzufetten.

Zur Probenahme muß das Bad gründlich durchgerührt werden, damit nicht durch am Boden oder an den Anoden vorhandene konzentriertere Schichten falsche Werte erhalten werden. Die Probe muß stets dem Durchschnitt des Bades entsprechen. Das Probeglas von $^1/_4$–$^1/_2$ Liter Inhalt muß natürlich peinlich sauber und auch trocken sein. Aus diesem Probeglas entnimmt man dann die zur Analyse benötigten Mengen, meist 10 $cm^3$, mit Hilfe einer Pipette (Abb. 569, Nr. 1), eines

[1]) Siehe auch S. 7.

geeichten, in der Mitte verdickten Glasrohres mit einer ausgezogenen Spitze. Diese wird in die Lösung eingetaucht. Dann saugt man am anderen Ende, vorsichtig, bis das Rohr fast gefüllt ist, setzt ab und verschließt es sogleich mit dem Zeigefinger. Durch vorsichtiges Aufheben des Zeigefingers läßt man die Flüssigkeit in der Pipette soweit sinken, daß der untere Rand des Meniskus genau mit der Marke (dem weißen Ring) zusammenfällt. Der Inhalt der Pipette entspricht in diesem Augenblick der darauf angegebenen Menge. Man hebt die Pipette nun aus dem Probegefäß heraus und läßt sie in einen ERLENMEYER-Kolben (Abb. 569, Nr. 2, 3) auslaufen, indem man die Spitze leicht an die Wand des Kolbens anlegt. ERLENMEYER-Kolben sind hohe, nach oben konisch zulaufende Glasgefäße mit einem mehr oder weniger weiten Hals. Die sogenannten Weithals-ERLENMEYER-Kolben (Abb. 569, Nr. 2) sind für Titrationen besonders zu empfehlen. Das oben beschriebene Pipettieren übe man zunächst ausgiebig mit Wasser, bis man die erforderliche Geschicklichkeit darin besitzt.

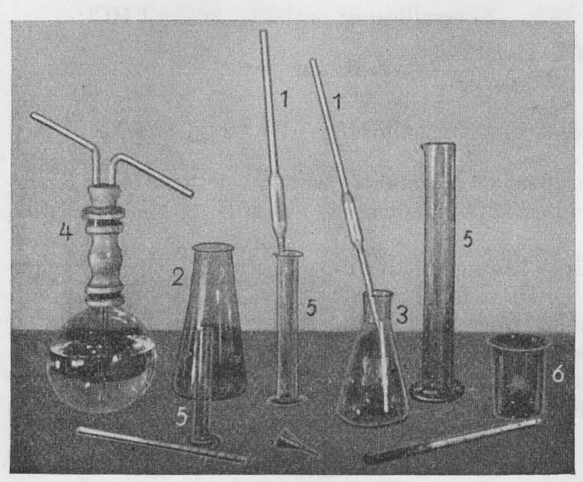


Abb. 569.

Pipettieren wird immer dann angewendet, wenn in den folgenden Anleitungen von einer „genauen" Menge gesprochen ist. Heißt es z. B. „man versetzt genau 10 cm³ der Lösung . . .", so bedeutet das „man pipettiert 10 cm³ der Lösung in den Kolben und versetzt sie . . .".

Bevor man zu dieser Probe die Titrierlösung aus der Bürette zufließen läßt, verdünnt man sie durch Zugießen von destilliertem Wasser. Dieses ist frei von allen Verunreinigungen, es soll deshalb ausschließlich destilliertes Wasser für die Analyse verwendet werden. Man bewahrt es stets verschlossen auf. Spritzflaschen (Abb. 569, Nr. 4) eignen sich besonders gut dafür wegen ihrer einfachen Handhabung. **Wenn in den Ausführungsvorschriften von „Wasser" die Rede ist, so ist damit grundsätzlich destilliertes Wasser gemeint.** Kommt ausnahmsweise einmal gewöhnliches Wasser in Frage, so wird es ausdrücklich als „Leitungswasser" bezeichnet.

Zum Abmessen von Wasser zum Verdünnen oder überhaupt zum Abmessen nicht als „genau" bezeichneter Mengen bedient man sich eines Meßzylinders (Abb. 569, Nr. 5). Dies ist ein Glaszylinder, der in cm³ geteilt ist. Die verhältnismäßig große Oberfläche erlaubt kein so genaues Ablesen, wie es z. B. beim Pipettieren der Fall ist und zum Abmessen einer Probe auch möglich sein muß. Bei verschiedenen Zugaben während der Analyse ist diese hohe Genauigkeit jedoch nicht immer erforderlich.

Zu manchen Operationen wird ein Becherglas verwendet, wie es Abb. 569, Nr. 6, zeigt.

Bei manchen Titrationen wird in der Vorschrift der Zusatz eines „Indikators"[1]) verlangt. Das ist ein Stoff, der den Endpunkt einer Reaktion besonders deutlich

---

[1]) Siehe S. 247.

erkennen läßt, meist durch ausgeprägte Änderung seiner Farbe. Es werden stets nur einige Tropfen davon zugesetzt. Die jeweils angegebene Menge ist einzuhalten. Über die chemische Natur dieser Verbindungen soll nichts weiter ausgeführt werden, da das den Rahmen dieses Buches überschreiten würde. Da ein Selbstbereiten derartiger Lösungen wie auch der Titrierflüssigkeiten kaum in Frage kommen wird, genügt es, wenn der Lieferfirma die hier genannten Bezeichnungen aufgegeben werden.

Während des Zufließens der Titrierlösung ist der Kolben mit der Probe leicht zu schütteln, wobei die Flüssigkeit jedoch nicht spritzen darf. Man läßt ihn einen kleinen Kreis beschreiben, muß aber dabei unter dem Bürettenhahn bleiben. Nach geringer Übung ist das leicht zu bewerkstelligen.

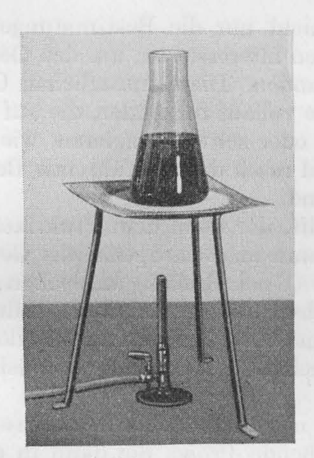


Abb. 570.

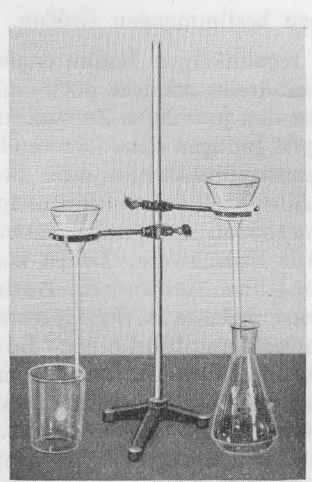


Abb. 571.

Über die Auswertung der Ergebnisse wird bei Besprechung der Einzelbestimmungen Näheres ausgeführt. In den Vorschriften ist noch von gewissen vorbereitenden Operationen die Rede, über die einige erklärende Worte nötig sind:

Den Metallgehalt der meisten cyanidischen Bäder kann man erst durch Titration bestimmen, wenn man das Cyanid zerstört und das Metall in ein einfaches Salz übergeführt hat. Das geschieht durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure und einem Oxydationsmittel, meist Ammoniumpersulfat. Die benötigten Mengen sind jeweils angegeben. Man pipettiert dazu 10 $cm^3$ in den Erlenmeyer-Kolben, gibt das Persulfat, dann die Schwefelsäure dazu und erhitzt solange, bis dicke weiße Dämpfe entweichen, bis sich also der Hauptbestandteil der Schwefelsäure, das $SO_3$, zu verflüchtigen beginnt. Diese Dämpfe reizen erheblich zum Husten, bei Zugabe der Schwefelsäure zu der cyanidischen Lösung aber wird bereits die höchst giftige Blausäure in Freiheit gesetzt. Aus beiden Gründen muß deshalb das Abrauchen unter einem gutziehenden Abzug vorgenommen werden.

Das Erhitzen geschieht mit Hilfe eines Bunsenbrenners, während der Kolben auf einem mit Asbestdrahtnetz belegten Dreifuß steht (Abb. 570). Hat man keinen Gasanschluß für den Bunsenbrenner in der Nähe, so kann man auch auf einer elektrischen Heizplatte erwärmen, nur dauert der Prozeß dadurch etwas länger.

Bei einigen Bestimmungen ist von „Abfiltrieren" die Rede. Hierzu hängt man einen der langhalsigen Analysentrichter in ein Filtrierstativ (Abb. 571) und legt ein Filter in den Trichter ein. Das runde Filter wird zweimal, also bis zum

Viertelkreis, gefaltet und so geteilt, daß die eine Hälfte einfach, die andere dreifach liegt. So wird es in den Trichter eingelegt, an dessen Wandung es nach Befeuchten mit Wasser glatt und ohne Falten anliegen muß.

Zum Schluß sei allgemein bemerkt, daß Glasgefäße sich leichter reinigen lassen, wenn man sie sofort nach der Benutzung gründlich spült, als wenn ein Niederschlag in ihnen festgetrocknet ist.

Zur Selbstkontrolle und zum Erreichen zuverlässigerer Resultate analysiere man stets zwei Proben des gleichen Bades neben- oder nacheinander. Stimmen die Werte sehr wenig überein, so ist eine dritte Bestimmung durchzuführen. Nur so bleiben die Ergebnisse frei von Zufallsfehlern.

## 4. Die zu bestimmenden Größen.

Zur regelmäßigen Baduntersuchung gehören nicht nur die Bestimmungen der Badbestandteile, sondern noch einige andere Größen interessieren, um das Gesamtbild über den jeweiligen Zustand des Bades abzurunden. Diese zusätzlichen Untersuchungen genügen ohne nähere chemische Analyse vollauf für Bäder, die auf Konzentrationsschwankungen ihrer Bestandteile nicht oder schwer reagieren, wie z. B. Nickelbäder, oder für welche genügend einfache und rasch durchzuführende Bestimmungsmethoden noch nicht entwickelt worden sind.

**a) Die Badschwere.** Da ist zunächst ein Begriff, der auch dem Praktiker von jeher ein Hilfsmittel war: die Badschwere. So nennt man das spezifische Gewicht des Bades, welches in der Galvanotechnik in °Bé (Grad BAUMÉ) angegeben wird. (Die Umrechnungstabelle von °Bé auf das spezifische Gewicht moderner Ausdrucksweise ist im Tabellenanhang zu finden.) Ein Grund für die Beibehaltung der Bé-Skala ist, daß ein Unterschied ganzer Zahlen anschaulicher ist, als ein solcher in der ersten und zweiten Dezimale.

Die Bestimmung der Badschwere geschieht mit Hilfe eines Aräometers, welches man in das Bad oder in die zu untersuchende Probe, die dann in einem Standzylinder untergebracht sein muß, eintaucht. Das Aräometer muß in der Probe schwimmen. Es ist auf °Bé geeicht, die man am Halse an der Stelle abliest, wo das Instrument die Badoberfläche durchschneidet[1]).

Die den einzelnen Bädern mitgegebenen Gebrauchsanweisungen enthalten genaue Angaben über die Badschwere, die das Bad bei richtiger Zusammensetzung aufweisen soll. Der mit dem Aräometer gefundene Wert gibt demnach einen Anhaltspunkt über Verarmung oder Anreicherung des Bades. Auch in Verbindung mit der Analyse bleibt der Wert dieser Kontrolle bestehen. Hat man z. B. in einem sauren Kupferbad Kupfer und Schwefelsäure bestimmt, so kann man aus einer Tabelle leicht die zugehörige Bé-Zahl ablesen. Stimmt der bei der Nachprüfung erhaltene Wert nun gar nicht mit diesem überein, so ist das ein Zeichen, daß sich das Bad mit Fremdstoffen, meist Eisen, angereichert hat. Durchschnittlich entspricht einer Erhöhung der Badschwere um 1° Bé ein Zusatz von 1,5–1,6 kg Salz pro 100 Liter, doch bestehen hierbei sehr große Unterschiede, z. B. wenn ein Salz 50% Kristallwasser enthält. Die Messung der Badschwere ist stets bei Raumtemperatur vorzunehmen. Proben warmer Bäder müssen abgekühlt werden.

**b) Die $p_H$-Zahl.** Dieser Wert ist nicht minder wichtig, seine Einhaltung ist für das reibungslose Arbeiten der meisten Bäder Voraussetzung. Da im allgemeinen Abschnitt über die galvanischen Bäder dieses Gebiet ausführlich behandelt worden ist, kann hierauf verwiesen werden[2]).

---

[1]) Siehe S. 234.
[2]) Siehe S. 239.

**c) Die Leitfähigkeit** gibt bei der Untersuchung ebenfalls manchen Aufschluß über den Zustand des Bades. Sie kann nur im Laboratorium geprüft werden, und auch da führt man sie nicht in Form wissenschaftlicher Leitfähigkeitsbestimmungen durch, sondern als Vergleichsprobe in empirisch entwickelten Apparaturen, die gleichzeitig den Ausfall der Niederschläge erkennen lassen. Der Einfluß von Badkorrekturen läßt sich auf die gleiche Weise gut verfolgen. Es ist nur nötig, sich ein kleines, einige hundert $cm^3$ Badlösung fassendes Modellbad einzurichten, in dem man die Badflüssigkeit auf Eisen- oder Messingstreifen arbeiten läßt. Hat man genügend genaue Meßinstrumente, so ist jede Unregelmäßigkeit im Stromdurchgang bei gleichbleibender Spannung bzw. jede Spannungserhöhung bei gleichbleibender Stromstärke, also jede Leitfähigkeitsänderung, leicht festzustellen.

**d) Die einzelnen Badbestandteile.** Ihre Bestimmung ist Gegenstand der folgenden Ausführungen, wobei eine Einschränkung nötig ist. Es werden nur Methoden besprochen, die tatsächlich leicht und sicher im praktischen Betrieb durchgeführt werden können. Davon werden die Hauptbestandteile sämtlich erfaßt. Interessiert aus irgendwelchen Gründen die Bestimmung eines Bestandteils, die nur mit Laboratoriumshilfsmitteln möglich ist, so wird besonders darauf hingewiesen. Bestehen für einzelne Bestimmungen verschiedene Möglichkeiten, so gilt das oben Gesagte. Man kann z. B. Kupfer maßanalytisch, aber sehr genau auch elektroanalytisch bestimmen. Da diese letztere Methode das Vorhandensein von Platinanoden usw. voraussetzt, wird sie bei der Einzelbesprechung nicht erwähnt.

### 5. Die Auswertung.

Die Regenerierung der Bäder an Hand der Analysenergebnisse, also der eigentliche Zweck der Analysen, wird im Anschluß an die Bestimmungsmethoden jedes einzelnen Bades besprochen. Es ist hierzu etwas sorgfältige Rechenarbeit erforderlich, um aus dem Analysenwert auf die pro 100 Liter fehlende Menge des Zusatzsalzes schließen zu können. Bei zu starker Anreicherung wird in einzelnen Fällen eine Verdünnung vorgenommen werden müssen. Die abgefüllte Lösung braucht man dabei nicht wegzugießen, sondern kann sie in Ballons oder Reservewannen aufheben und in gleicher Weise regenerieren wie den übrigen Teil des Bades. Da die Einflüsse der einzelnen Badbestandteile bei Besprechung der Bäder geschildert worden sind, bleibt für die folgenden Abschnitte nur die Anführung von Auswertungsbeispielen übrig.

## II. Die Analyse der Bäder.

## A. Kupferbäder.

### 1. Saure Kupferbäder.

**a) Bestimmung des Kupfers.** Grundlage: Man läßt eine abgemessene Menge der Badlösung auf Jodkaliumlösung einwirken und bestimmt das dadurch in Freiheit gesetzte Jod durch Titration mit Natriumthiosulfat.

Ausführung: Man verdünnt genau 10 $cm^3$ der Badlösung im ERLENMEYER-Kolben mit 100 $cm^3$ Wasser und setzt 20 $cm^3$ 10proz. Jodkaliumlösung zu. Durch das freiwerdende Jod färbt sich die Lösung braun. Hierzu läßt man aus der Bürette soviel Natriumthiosulfatlösung [39 g/l] fließen, bis die braune Färbung deutlich heller wird, und gibt etwa 3 $cm^3$ Stärkelösung als Indikator zu. Die hierbei entstehende schmutzig blaue Farbe wird durch weitere tropfenweise Zugabe von Thiosulfatlösung wegtitriert, bis sie eben verschwindet und die Lösung gelblich-braun erscheint. Bei diesem Punkt ist die Titration beendet.

Bemerkung: Die Temperatur der Lösung darf nicht über Zimmertemperatur ansteigen, da bei Erwärmung das entwickelte Jod zum Teil entweicht, wodurch die erhaltenen Werte zu niedrig ausfallen.

Ausrechnung: Bei Benutzung einer mit 39 g/l angesetzten Natriumthiosulfatlösung entspricht die Anzahl cm³ verbrauchter Lösung der Kupfermenge in Gramm pro Liter. (Wird dagegen eine n/10-Thiosulfatlösung verwendet, so entspricht 1 cm³ dieser Lösung 0,64 g/l Kupfer.) Um den Gehalt an Kupfervitriol $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ zu erhalten, ist der Kupfergehalt mit dem Faktor 3,92 zu multiplizieren.

Beispiel: Verbrauch an Thiosulfatlösung [39 g/l] . . 49,5 cm³
Kupfergehalt des Bades . . . . . . . . . 49,5 g/l
Kupfervitriolgehalt = . . . . 49,5 · 3,92 = 194,0 g/l.

**b) Eine andere Methode zur Kupferbestimmung.** Neben der beschriebenen, allgemein verbreiteten jodometrischen Titration des Kupfers hat sich folgende, im Laboratorium der Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig entwickelte Bestimmungsmethode als zuverlässig erwiesen. Das Kupfer liegt als Sulfat, also zweiwertig vor und wird mit einem abgemessenen Überschuß Zinnchlorür zur einwertigen Stufe reduziert; der Rest Zinnchlorür wird mit Eisenchloridlösung titriert.

Ausführung: Genau 20 cm³ werden im ERLENMEYER-Kolben mit 50 cm³ Wasser verdünnt. Dann setzt man 20 cm³ Salzsäure 1:1 und genau 10 cm³ 1,5n-Zinnchlorürlösung unter Umschwenken zu. Hierbei entfärbt sich die Flüssigkeit. Durch weiteren Zusatz von 10 cm³ 10proz. Kaliumrhodanidlösung wird das Kupfer als weißes Kupferrhodanid ausgefällt. Man titriert nun das nicht verbrauchte Zinnchlorür mit n/2-Eisenchloridlösung. Solange noch Zinnchlorür vorhanden ist, verschwindet die beim Einfallen der Eisenchloridlösung bestehende Rotfärbung, erst schneller, dann langsam. Bleibt sie bestehen, so ist der Endpunkt erreicht. Man titriert zuletzt tropfenweise und beobachtet nach Absitzenlassen des Niederschlages die Farbe der Lösung.

Ausrechnung: Vor jeder Analyse ist der Verbrauch von 10 cm³ Zinnchlorürlösung an Eisenchloridlösung zu ermitteln, da die Zinnchlorürlösung durch Einwirkung des Luftsauerstoffs ihren Gehalt ändert. (Dieser Übelstand kann dadurch behoben werden, daß man die Zinnchlorürlösung unter Kohlensäure aufbewahrt.) Zur Gehaltsbestimmung versetzt man genau 10 cm³ der Zinnchlorürlösung im ERLENMEYER-Kolben mit 50 cm³ Salzsäure 1:1, erhitzt zum Sieden und titriert die heiße Lösung mit n/2-Eisenchloridlösung, bis die entstehende Gelbfärbung nicht mehr verschwindet. Zum Schluß kann man 1 cm³ 10proz. Kaliumrhodanidlösung zusetzen und weiter titrieren, bis die bleibende Rotfärbung den Endpunkt anzeigt. Von der hierbei verbrauchten Eisenchloridmenge (Wert V) zieht man die bei der Kupferbestimmung verbrauchte Menge (Wert R) ab und multipliziert die Differenz mit 1,59.

Beispiel: Wert R . . . 5,0 cm³
Wert V . . . 19,8 cm³
(19,8 — 5,0) · 1,59 = 14,8 · 1,59 = 23,5 g/l Cu.

**c) Bestimmung der Schwefelsäure.** Grundlage: Die Schwefelsäure wird mit Natronlauge unter Zusatz von Methylorange als Indikator titriert.

Ausführung: Genau 10 cm³ Badlösung werden im ERLENMEYER-Kolben mit 100 cm³ Wasser verdünnt. Nach Zugabe von 3–4 Tropfen Methylorangelösung titriert man mit n/1-Natronlauge, d. h. man läßt aus der Bürette soviel Natronlauge in kleinen Anteilen zufließen, bis die Farbe der Lösung von rot nach gelb umschlägt. Bei einer zweiten Probe gibt man kurz vor Erreichen des Umschlags-

punktes die Natronlauge nur tropfenweise zu, um den orange-roten Übergangsfarbton zu erkennen, welcher den Endpunkt anzeigt.

Ausrechnung: Die Anzahl der bis zu diesem Punkte verbrauchten $cm^3$ n/1-Natronlauge ergibt, mit dem Faktor 4,9 multipliziert, den Gehalt des Bades an Schwefelsäure ($H_2SO_4$) in Gramm pro Liter.

Beispiel: Verbrauchte Menge: 9,5 $cm^3$
Schwefelsäuregehalt: $9{,}5 \cdot 4{,}9 = 46{,}6$ g/l $H_2SO_4$.

**d) Auswertung der Ergebnisse.** Die Bestandteile können im Bade entweder in zu geringer Menge oder zu reichlich vorhanden sein. Ihre Ergänzung im ersten Falle erfolgt durch Zugabe chemisch reiner Schwefelsäure und Kupfervitriol bzw. eines präparierten Verstärkungssalzes, welches zum größten Teil aus Kupfervitriol besteht. Bei zu hohem Kupfergehalt ist im allgemeinen eine Verdünnung nicht nötig, während sie bei einem Übermaß an Schwefelsäure sich nicht umgehen läßt.

Beispiel 1: Sollgehalt an Kupfervitriol . . 250 g/l
Gefunden . . . . . . . . . . . 194 g/l
Zu ergänzen sind: 250 — 194 = 56 g/l oder 5,6 kg Kupfervitriol für je 100 l Bad.

Beispiel 2: Sollgehalt an Schwefelsäure . 10 g/l
Gefunden . . . . . . . . . . . 5 g/l
Zu ergänzen sind: 10 — 5 . . = 5 g/l $H_2SO_4$
oder durch das spezifische Gewicht der reinen Schwefelsäure 1,84 dividiert 2,7 $cm^3$/l bzw. 270 $cm^3$ Schwefelsäure für je 100 l Bad.

Beispiel 3: Sollgehalt . . 250 g/l Kupfervitriol, 30 g/l Schwefelsäure
Gefunden . . 194 g/l „ , 46,4 g/l „

Da Kupfer fehlt, kann man die überschüssige Säure mit Kupfercarbonat (siehe Chemikalientabelle im Anhang) abstumpfen. 1 g $H_2SO_4$ braucht 1,3 g des etwa 50% Cu enthaltenden technischen Salzes. Im vorliegenden Fall sind also $16{,}4 \cdot 1{,}3 = 21{,}3$ g/l oder 2,1 kg Kupfercarbonat je 100 l Bad erforderlich. Dadurch steigt der Kupfervitriolgehalt um $16{,}4 \cdot 2{,}55 = 42$ g/l auf 236 g/l, so daß nur noch 250 — 236 = 14 g/l = 1,4 kg Kupfervitriol je 100 l Bad zugesetzt werden müssen.

Beispiel 4: Sollgehalt . . 250 g/l Kupfervitriol, 30 g/l Schwefelsäure,
Gefunden . . 260 g/l „ , 65 g/l „ .

In diesem Falle ist das Abstumpfen mit Kupfercarbonat nicht möglich, da der Kupfervitriolgehalt bereits über dem Sollwert liegt. Das Bad muß deshalb verdünnt werden. Von 65 g/l $H_2SO_4$ will man nur 30 g/l, also 46%, im Bade behalten. Von je 100 Liter des Bades sind demnach 54 Liter abzufüllen und durch Wasser zu ersetzen. Die verdünnte Lösung enthält dann 30 g/l $H_2SO_4$ und $260 \cdot 0{,}46 = 120$ g/l $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Es müssen noch 250 — 120 = 130 g/l oder 13 kg Kupfervitriol für je 100 Liter Bad zugesetzt werden.

### 2. Cyanidische Kupferbäder.

**a) Bestimmung des Kupfers.** Grundlage: Eine abgemessene Menge Badlösung wird mit Schwefelsäure zur Zerstörung des Kupfer-Cyan-Komplexes abgeraucht und dann, wie unter 1a oder 1b beschrieben, titriert.

Ausführung: Genau 10 $cm^3$ Badlösung werden im Erlenmeyer-Kolben unter dem Abzug mit ungefähr 5 g Ammonpersulfat und 15 $cm^3$ Schwefelsäure 1:1 ver-

setzt. Bei Zugabe schwenkt man die Lösung gut um. Man raucht nun die Probe unter dem Abzug ab, bis weiße Dämpfe entweichen, und läßt an der Luft erkalten. Das Cyanid ist zerstört, es liegt nun eine Sulfatlösung vor. Diese wird mit Wasser verdünnt. Da sich die Flüssigkeit hierbei wieder erwärmt, muß anschließend unter der Wasserleitung abgekühlt werden. Die zum Verdünnen erforderliche Menge Wasser und die weitere Behandlung richtet sich danach, ob man nach Methode 1a oder 1b die Bestimmung durchführen will.

Bemerkung: Auch hier muß darauf geachtet werden, daß die Lösung keinesfalls wärmer als Zimmertemperatur ist, da die Genauigkeit der Titration mit hoher Temperatur abnimmt.

Ausrechnung: Siehe 1a bzw. 1b.

**b) Bestimmung des freien Cyanids.** Vorbemerkung: Gibt man zu einer Kupfervitriollösung eine Lösung von Cyankalium, so geht die Farbe der Kupferlösung von blau in farblos über, da das vorhandene Kupfer in Cyankupferkalium übergeführt wird. Mit dem völligen Verschwinden der blauen Farbe ist die Umsetzung beendet. Wird weiter Cyankalium zugesetzt, so bleibt dieses nunmehr als „freies", also nicht an Kupfer gebundenes Cyankalium in der Lösung. Da heute an Stelle des Kaliumcyanids vielfach Natriumcyanid verwendet wird, ist die neutrale Überschrift „Cyanid" gewählt und die Ausrechnung auf beide Arten von Salzen zugeschnitten worden.

Grundlage: In einer abgemessenen Menge Badlösung wird das Cyanid mit n/10-Silbernitrat nach Zusatz von Jodkalium titriert. Ist alles Cyanid in komplexes Silbersalz übergeführt, so ruft der nächste Tropfen Silbernitratlösung eine Ausfällung von gelbem Silberjodid hervor.

Ausführung: Man verdünnt genau 10 cm³ Badlösung im Erlenmeyer-Kolben mit 100 cm³ Wasser und setzt unter Umschütteln 3 Tropfen Ammoniak konz. und 20 cm³ Jodkaliumlösung (10proz.) zu. Dann titriert man mit n/10-Silbernitratlösung unter dauerndem Umschwenken bis zur Opaleszenz, d. h. bis zum Auftreten einer schwachen, aber deutlich gelben Trübung der Lösung. In diesem Punkte liest man den Verbrauch an Silberlösung ab und setzt zur Kontrolle weitere 3 Tropfen zu, die nunmehr, wenn der Endpunkt vorher erreicht war, eine kräftige gelbe Färbung hervorrufen müssen.

Ausrechnung: Die Anzahl der verbrauchten cm³ n/10-Silbernitratlösung ist mit 1,3 zu multiplizieren, um den Gehalt an Kaliumcyanid zu erhalten, mit 0,98 dagegen, wenn das Ergebnis als Natriumcyanid gewünscht wird.

Beispiel: Verbrauch an n/10-Silbernitratlösung 8,6 cm³.
Gehalt an freiem Cyankalium: $8{,}6 \cdot 1{,}3 = 11{,}2$ g/l KCN,
Gehalt an freiem Cyannatrium: $8{,}6 \cdot 0{,}98 = 8{,}4$ g/l NaCN.

Bemerkung: Setzt man anstatt 20 cm³ Jodkaliumlösung nur 3 Tropfen zu und achtet auf die gleiche Verdünnung, wie oben angegeben, so zeigt 1 cm³ verbrauchte n/10-Silbernitratlösung 1 g/l KCN an.

**c) Bestimmung des Carbonats.** Vorbemerkung: Carbonat wird den Bädern zum Teil beim Ansatz zugegeben, zum Teil entsteht es im Laufe der Zeit durch Zersetzung des Cyanids und durch Aufnahme der Luftkohlensäure. Je nachdem, ob das Bad mit Kalium- oder Natriumcyanid bereitet wurde, liegt das Carbonat als Kalium- oder Natriumsalz vor.

Grundlage: Die hier beschriebene Methode wurde im Laboratorium der Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig entwickelt und beruht darauf, daß das Cyanid durch Quecksilberchlorid (Sublimat) in lösliches, aber undissoziiertes Quecksilbercyanid übergeführt, somit also seiner Reaktionsfähigkeit beraubt wird.

Hierdurch wird ermöglicht, die vorhandenen Carbonate mit Salzsäure gegen Methylorange als Indikator zu titrieren, ohne daß das Cyanid unter Blausäurebildung angegriffen wird und die Ergebnisse beeinträchtigt.

Ausführung: Der Carbonatbestimmung muß die Bestimmung des Cyanids vorausgegangen sein, desgleichen die Kupferbestimmung. Man setzt der genau abgemessenen Probe von 10 cm³ im ERLENMEYER-Kolben soviele cm³ gesättigte Sublimatlösung zu, wie dem Gehalt das Bades an freiem Cyanid und dem doppelten Kupfergehalt entspricht. (Enthält ein Bad z. B. 20 g/l Cu und 15 g/l KCN, so sind 55 cm³ Sublimatlösung zuzugeben.) Hierbei bildet sich oft ein Niederschlag, der während der Titration fast völlig in Lösung geht. Nach Zusatz von 5–6 Tropfen Methylorangelösung titriert man mit n/1-Salzsäure, bis die ursprünglich gelbe Farbe deutlich in rot umgeschlagen ist. Bei der zweiten Probe gibt man 1 cm³ Salzsäure weniger zu als bei Probe 1 und setzt die Titration tropfenweise fort, um den orangeroten Übergangsfarbton zu erfassen. Dieser zeigt den Endpunkt der Titration an.

Bemerkung: Der entstehende Niederschlag färbt sich oft eher rot als die Lösung. Man muß deshalb warten, bis er sich abgesetzt hat, und dann die überstehende, klare Lösung betrachten. Erst wenn auch diese die rote Farbe zeigt, ist die Titration beendet. Sollte sich die Probe bereits nach Zugießen der Sublimatlösung röten, was bei hohem Carbonatgehalt bisweilen eintreten kann, so beginnt man trotzdem mit der Titration. Nach Zusatz einiger cm³ Salzsäure schlägt die Farbe nach gelb um, und der weitere Verlauf ist dann normal.

Ausrechnung: Die Anzahl der verbrauchten cm³ n/1-Salzsäure ergibt, mit dem Faktor 6,9 multipliziert, den Gehalt des Bades an Kaliumcarbonat (Pottasche), mit 5,3 multipliziert, den an Natriumcarbonat (Soda).

Beispiel: Verbrauch an n/1 HCl 12,2 cm³.
Gehalt des Bades an Kaliumcarbonat: $12{,}2 \cdot 6{,}9 = 84{,}2$ g/l $K_2CO_3$,
Gehalt des Bades an Natriumcarbonat: $12{,}2 \cdot 5{,}3 = 64{,}7$ g/l $Na_2CO_3$.

**d) Bestimmung anderer Bestandteile des Bades.** Die modernen Kupferbäder, besonders die englischen und amerikanischen Ursprungs, enthalten oft weinsaure Salze, Tartrate, von diesen vorwiegend das Kalium-Natrium-Tartrat oder Rochelle-Salz. Die Bestimmung dieses Salzes wird in folgender Weise durchgeführt[1]):

Grundlage: Durch Silbernitratzusatz beseitigt man sämtliche die Reaktion störenden Stoffe und oxydiert das Tartrat mit Permanganatlösung zu Kohlendioxyd und Ameisensäure. Der Überschuß an Permanganat wird zurücktitriert.

Ausführung: In einen 250-cm³-Meßkolben pipettiert man 2 cm³ Badlösung und verdünnt mit 100 cm³ Wasser. Durch Zusatz von 1 Körnchen Phenolphthaleïn färbt sich die Lösung rot und wird mit verdünnter, etwa 0,1n Schwefelsäure versetzt, bis die Farbe nach gelb umschlägt. Dann gibt man 5 cm³ Nitrobenzol zu und läßt unter dauerndem Schütteln 10proz. Silbernitratlösung einfließen, bis die Farbe des Niederschlages von weiß nach blaugrau wechselt. Durch kräftiges, minutenlanges Schütteln fördert man das Zusammenballen des Niederschlages und prüft mit 1 Tropfen Silbernitratlösung die Vollständigkeit der Fällung. Dann wird der Kolben mit Wasser bis zur Marke gefüllt. Anschließend gibt man 5 cm³ Wasser (als Ausgleich für die 5 cm³ Nitrobenzol) zu, verschließt den Kolben und schüttelt ihn gut durch. 50 cm³ der klaren Lösung pipettiert man in einen ERLENMEYER-Kolben, setzt 5 cm³ 20proz. Schwefelsäure, 5 g Mangansulfat und 100 cm³ Wasser zu und erwärmt auf 70°, wonach genau 20 cm³ n/10-Kaliumpermanganat-

[1]) W. B. STODDARD: Metal Ind., N. Y. 37 (1939) S. 580/1.

lösung zugegeben werden. Nach einigen Minuten kühlt man auf Raumtemperatur ab, gibt 20 cm³ 10proz. Jodkaliumlösung zu, schüttelt einige Sekunden und titriert mit n/10-Thiosulfatlösung gegen Stärkelösung als Indikator, wie unter 1a beschrieben.

Ausrechnung: Die verbrauchten cm³ n/10-Thiosulfatlösung werden von der Zahl der zugesetzten cm³ n/10-Kaliumpermanganatlösung abgezogen. Die Differenz ergibt den Verbrauch an Permanganatlösung. Dieser wird mit 11,75 multipliziert und ergibt die Menge Rochelle-Salz in Gramm pro Liter.

Beispiel: Verbraucht: 12,5 cm³ n/10-Natriumthiosulfatlösung.
Zugesetzt: 20 cm³ n/10-Permanganatlösung.

Zur Oxydation wurden hiernach verbraucht:

20 — 12,5 = 7,5 cm³ Permanganatlösung,
7,5 · 11,75 = 88 g/l Rochelle-Salz waren im Bade vorhanden.

**e) Beispiel für die Regenerierung.**

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Sollwerte des Bades . . | 20,0 g/l Cu, | 15,0 g/l KCN | oder | 11,3 g/l NaCN |
| Gefunden . . . . . . . | 9,6 g/l Cu, | 11,2 g/l KCN | „ | 8,4 g/l NaCN |
| Zu ergänzen sind . . . | 10,4 g/l Cu, | 3,8 g/l KCN | „ | 2,9 g/l NaCN. |

Enthält das zur Verstärkung verwendete Salz, z. B. Cyankupferkalium, 24% Cu und kein freies Cyanid, so ergeben sich als erforderliche Zusätze 43,5 g/l Cyankupferkalium und 3,8 g/l KCN bzw. 2,9 g/l NaCN. Das sind, für je 100 Liter Bad gerechnet, 4,35 kg Cyankupferkalium und 380 g KCN bzw. 290 g NaCN. Wird dagegen ein Verstärkungssalz mit 20% Cu und 5% freiem KCN benutzt, so ergibt sich folgende Rechnung:

10,4 g/l Cu = 52 g/l Verstärkungssalz sind zuzusetzen.

Mit diesem gelangen 5%, also 2,6 g/l KCN in das Bad, so daß nunmehr 3,8 — 2,6 = 1,2 g/l KCN zugegeben werden müssen.

Einen Cyanidgehalt, der im Verhältnis zum Metallgehalt des Bades viel zu hoch liegt, kann man abstumpfen durch Zugabe von Cyankupfer, welches eine bestimmte Menge des freien Cyanids zur Umsetzung zu Cyankupferkalium oder -natrium benötigt. Als Richtlinie hierfür sei angegeben, daß 1 g Cyankupfer 1,45 g Kaliumcyanid oder 1,1 g Natriumcyanid abstumpft.

## B. Messingbäder.

Die Analyse cyanidischer Messingbäder lehnt sich in vielem an die der entsprechenden Kupferbäder an (A 2), so daß hierauf öfters verwiesen werden kann. Da saure oder besser nicht-cyanidische Messingbäder kaum in Gebrauch sind, beschränken wir uns auf die Besprechung der Cyanidlösungen.

**a) Bestimmung des Kupfers.** Grundlage: In der abgerauchten Probe wird das Kupfer nach Zusatz von Jodkalium mit Natriumthiosulfat gegen Stärkelösung titriert, oder man reduziert mit Zinnchlorür und titriert die überschüssige Menge dieses Salzes zurück.

Ausführung: Wie unter A 2a beschrieben.

Ausrechnung: Siehe A 1a–b.

**b) Bestimmung des Zinks.** Grundlage: Aus der abgerauchten Lösung wird zunächst das Kupfer durch Kochen mit Natriumthiosulfat entfernt. Im Filtrat, welches noch Zink und evtl. Eisen enthält, titriert man das Zink mit Kaliumferrocyanid, wobei der Endpunkt durch Tüpfeln bestimmt wird.

Ausführung: Genau 10 $cm^3$ Badlösung werden im ERLENMEYER-Kolben mit 5 g Ammonpersulfat und 15 $cm^3$ Schwefelsäure 1:1 versetzt und unter dem Abzug abgeraucht, bis weiße Dämpfe entweichen. Dann läßt man an der Luft erkalten, verdünnt mit 100 $cm^3$ Wasser und setzt 10 $cm^3$ 25proz. Natriumthiosulfatlösung zu. Man kocht vorsichtig 20 Minuten, wobei das verdampfte Wasser ergänzt werden muß, und spült gleichzeitig die schwarzen Flocken von der Glaswand herunter. Nach dieser Zeit gießt man durch das Filter, spült mit etwa 50 $cm^3$ Wasser gut nach, erwärmt auf 60–70° und läßt aus der Bürette Kaliumferrocyanidlösung [44 g/l] zufließen. Nach Zugabe einiger $cm^3$ schwenkt man gut um und bringt einen Tropfen der Lösung mit einem Glasstab auf Uranylacetatpapier oder eine Tüpfelplatte, deren Vertiefungen einige Tropfen Uranylacetatlösung enthalten, man „tüpfelt". Hinterläßt der Tropfen auf dem Papier einen bräunlichen Fleck oder färbt er die Lösung braun, so ist der Endpunkt bereits überschritten, es muß also bei der zweiten Probe vorsichtiger titriert werden. Tritt keine Farbänderung ein, so fährt man mit der Zugabe der Ferrocyanidlösung fort und prüft nach je 1 $cm^3$ auf die beschriebene Weise. Nach Erreichen des Endpunktes verfährt man mit einer zweiten Probe in gleicher Weise, läßt den letzten $cm^3$ Lösung jedoch nur in kleinsten Anteilen zufließen und prüft nach jeder Zugabe. Der entstehende bräunliche Rand zeigt den Endpunkt an. An Stelle von Uranylacetatlösung hat sich auch Ammonmolybdatlösung [9 g/l] eingeführt. Der Endpunkt wird auch hier durch eine Braunfärbung kenntlich.

Bemerkung: Die Temperatur der Probe darf nicht unter 60° sinken, da sonst die Genauigkeit der Werte nachläßt. Es muß deshalb öfter mit einem Thermometer kontrolliert und gegebenenfalls wieder erwärmt werden. — Die Bestimmung erfordert einige Übung, die man sich am besten durch häufiges Titrieren einer sogenannten „Standard-Lösung" von bekanntem Gehalt aneignet. — Die Kaliumferrocyanidlösung verändert ihren Gehalt mit der Zeit leicht und muß aus diesem Grunde von Zeit zu Zeit durch Titrieren einer Standardlösung nachgeprüft werden. Die mit Ammonmolybdatlösung erhaltenen Werte sind genauer, da die Uranylacetatlösung einen gewissen „Blindverbrauch" verursacht, der durch einen „Blindversuch" festgestellt werden muß.

Ausrechnung: Die Konzentration der Kaliumferrocyanidlösung ist so gewählt, daß 1 $cm^3$ 1 g/l Zink entspricht.

Beispiel: Verbrauch an Kaliumferrocyanidlösung [44 g/l] . . 6,4 $cm^3$
Zinkgehalt des Bades . . . . . . . . . . . . . 6,4 g/l.

**c) Bestimmung des Cyanids.** Grundlage: Die Titration mit Silbernitratlösung wird in der gleichen Weise durchgeführt, wie bei Kupfer beschrieben. Es wird im Messingbad jedoch nicht nur das freie, sondern auch das an Zink gebundene Cyanid von der Titration erfaßt, da der Zinkkomplex $KZn(CN)_3$ nicht so stabil ist, wie der Kupferkomplex $K_2Cu(CN)_3$, der bekanntlich bei der Titration nicht angegriffen wird. Will man den freien Cyanidgehalt erfahren, so muß man zu einer Umrechnung greifen oder eine Methode zur direkten Bestimmung durchführen, wie sie von verschiedenen Seiten empfohlen wird. Da die Nachprüfung dieser Verfahren keinen befriedigenden Genauigkeitsgrad ergab, soll hier nicht weiter darauf eingegangen werden.

Ausführung: Wie A 2b. Man verdünnt jedoch nur mit 40 $cm^3$ Wasser und setzt nach dem Verdünnen 5 $cm^3$ 20proz. Natronlauge zu, um ein Ausfallen des Zinks zu verhindern.

Ausrechnung: 1 $cm^3$ n/10-Silbernitratlösung entspricht 1,3 g/l KCN bzw. 0,98 g/l NaCN. Man erhält also durch Multiplikation der verbrauchten $cm^3$ mit

einem dieser beiden Faktoren den Gehalt an freiem und an Zink gebundenem Cyanid zusammen. Zur Berechnung des freien Cyanids zieht man das an Zink gebundene von dem gefundenen Wert ab. Nach der Formel $KZn(CN)_3$ entsprechen 1 Mol Zink 3 Mole Cyanid. Da das Kaliumcyanid fast das gleiche Molekulargewicht (65,112) besitzt wie das Zink (65,38), zieht man also das Dreifache des gefundenen Zinkgehaltes ab. Zur Errechnung des Natriumcyanids ist das 2,26fache des Zinkgehaltes abzuziehen. Bezüglich der Frage, ob für das Komplexsalz die Formel $KZn(CN)_3$ oder $K_2Zn(CN)_4$ einzusetzen ist, sei auf die im Kapitel „Zink" gemachten Ausführungen verwiesen.

Beispiel: Bei einem Zinkgehalt von 8,4 g/l wurden 34,2 cm³ n/10 Silbernitratlösung verbraucht.

$34{,}2 \cdot 1{,}3 = 44{,}5$ g/l KCN frei + an Zink gebunden,
$34{,}2 \cdot 0{,}98 = 33{,}5$ g/l NaCN frei + an Zink gebunden,
$44{,}5 - 8 \cdot 3 = 44{,}5 - 24 = 20{,}5$ g/l freies KCN,
$33{,}5 - 8 \cdot 2{,}26 = 33{,}5 - 18{,}1 = 14{,}5$ g/l freies NaCN.

**d) Bestimmung des Carbonats.** Grundlage: Das Carbonat wird, wie bei Kupfer beschrieben, nach Quecksilberchloridzugabe gegen Methylorange mit n/1-Salzsäure titriert.

Ausführung: Wie A 2c.

Ausrechnung: Wie A 2c. 1 cm³ n/1-Salzsäure entspricht 6,9 g/l Kaliumcarbonat bzw. 5,3 g/l Natriumcarbonat.

Beispiel: Verbraucht: 12,2 cm³ n/1-Salzsäure.

$12{,}2 \cdot 6{,}9 = 84{,}2$ g/l $K_2CO_3$,
$12{,}2 \cdot 5{,}3 = 64{,}7$ g/l $Na_2CO_3$.

**e) Richtigstellung des Bades.**

| | | | |
|---|---|---|---|
| Sollgehalt z. B. . . | 14 g/l Cu, | 7 g/l Zn, | 10 g/l KCN frei |
| Gefunden . . . . . | 8 g/l Cu, | 5 g/l Zn, | 5 g/l KCN frei |
| Es fehlen . . . . . | 6 g/l Cu, | 2 g/l Zn, | 5 g/l KCN frei. |

Zur Verstärkung sollen z. B. dienen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Messingsalz mit . . | 10% Cu, | 5% Zn, | 5% KCN frei |
| Kupfersalz mit . . | 20% Cu, | 10% KCN frei | |
| Cyankalium. | | | |

2 g/l Zn entsprechen 40 g Messingsalz, wodurch gleichzeitig 4 g/l Cu und 2 g/l KCN zugegeben werden. Es bleiben noch 2 g/l Cu zu ergänzen, entsprechend 10 g/l Kupfersalz, welches 1 g/l KCN enthält. Zuletzt sind noch 2 g/l KCN zuzusetzen. Die gesamte Korrektur umfaßt demnach für je 100 Liter Bad

4 kg Messingsalz,
1 kg Kupfersalz,
0,2 kg Cyankalium.

## C. Zinkbäder.

### 1. Saure Zinkbäder.

**a) Bestimmung des Zinks.** Grundlage: Da eine Sulfatlösung vorliegt, erübrigt sich das Abkochen. Die Lösung kann sofort nach der im vorigen Abschnitt gegebenen Vorschrift titriert werden.

Ausführung: Genau 10 $cm^3$ Badlösung verdünnt man im ERLENMEYER-Kolben mit 100 $cm^3$ Wasser und setzt 5 $cm^3$ Schwefelsäure zu. Die Lösung wird auf 60–70° erwärmt und nach B b titriert.

Ausrechnung: 1 $cm^3$ Kaliumferrocyanidlösung [44 g/l] entspricht 1 g/l Zink bzw. 4,4 g/l $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$.

Beispiel: Verbrauch an Ferrocyanidlösung . . 35 $cm^3$
Gehalt des Bades an Zink . . . . 35 g/l Zn
Gehalt des Bades an Zinksulfat . . 154 g/l $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$.

**b) Bestimmung der Schwefelsäure.** Grundlage: Die Schwefelsäure wird mit Natronlauge unter Zusatz von Bromkresolgrün als Indikator titriert.

Ausführung: Genau 10 $cm^3$ Badlösung werden im ERLENMEYER-Kolben mit 100 $cm^3$ Wasser verdünnt. Nach Zugabe von 3–4 Tropfen Bromkresolgrün (0,1proz. in Alkohol) titriert man mit n/1-Natronlauge, das heißt man läßt aus der Bürette soviel Natronlauge in kleinen Anteilen zufließen, bis die Farbe der Lösung von gelb nach blau umschlägt. Bei einer zweiten Probe gibt man kurz vor Erreichen des Umschlagspunktes die Natronlauge nur tropfenweise zu, um den gelbgrünen Übergangsfarbton zu erkennen, welcher den Endpunkt anzeigt.

Ausrechnung: Verbrauchte $cm^3$ n/1-NaOH $\cdot$ 4,9 = g/l $H_2SO_4$.

Beispiel: Verbrauch: 13,5 $cm^3$ n/1-NaOH.
Schwefelsäuregehalt: $13{,}5 \cdot 4{,}9 = 66{,}25$ g/l $H_2SO_4$.

**c) Bestimmung des Aluminiums.** Eine maßanalytische Bestimmung hierfür gibt es nicht. Die Durchführung der Bestimmung ist an das Vorhandensein einer Analysenwaage gebunden und wird deshalb nur in Laboratorien durchgeführt werden können. Der Vollständigkeit wegen sei sie hier erwähnt.

Grundlage: Das Aluminium wird mit Ammoniak als Hydroxyd gefällt, abfiltriert, geglüht und als $Al_2O_3$ gewogen.

Ausführung: Genau 20 $cm^3$ Badlösung werden im ERLENMEYER-Kolben mit 200 $cm^3$ Wasser verdünnt und mit 20 g Ammonchlorid und 3 Tropfen Phenolphthaleïnlösung versetzt. Dann erhitzt man zum Sieden und gibt unter Umschwenken soviel 1:10 verdünntes Ammoniak zu, bis sich die Lösung rot färbt. Ein Überschuß ist zu vermeiden. Man filtriert siedend heiß durch ein quantitatives Filter und wäscht mit heißer 5proz. Chlorammonlösung nach, der man einige Tropfen Phenolphthaleïn und Ammoniak bis zur Rotfärbung zugesetzt hat. Das Filter wird in einem gewogenen Porzellantiegel verascht, der Niederschlag geglüht und nach dem Trocknen gewogen.

Ausrechnung: Die Gewichtsdifferenz ergibt den Aluminiumgehalt der Probe als Oxyd. Dieser Wert ist mit 26,5 zu multiplizieren, wenn man den Aluminiumgehalt in Gramm pro Liter erhalten will, dagegen mit 326, wenn der Gehalt an kristallisiertem Aluminiumsulfat berechnet werden soll.

Beispiel: Ausgewogen wurden 0,135 g $Al_2O_3$,
$0{,}135 \cdot 26{,}5 = 3{,}6$ g/l Al,
$0{,}135 \cdot 326 = 440$ g/l $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$.

**d) Bestimmung der Borsäure.** Dieser Stoff ist nicht in allen Zinksulfatbädern enthalten, außerdem nicht einfach zu bestimmen, da das mehrfache Filtrieren eine gewisse Geschicklichkeit des Untersuchenden voraussetzt.

Grundlage: Man fällt Aluminium und Zink aus, vertreibt das Ammoniak, neutralisiert und titriert die Borsäure gegen Phenolphthaleïn.

Ausführung: Genau 10 $cm^3$ Badlösung werden im ERLENMEYER-Kolben mit Wasser auf 100 $cm^3$ verdünnt, mit 10 g Chlorammon versetzt und aufgekocht. Zur

siedenden Lösung gibt man 10 $cm^3$ Ammoniak (konz.), kocht 5 Minuten durch und überzeugt sich nach dem Absitzen des Niederschlages durch Zugabe von 1 $cm^3$ Ammoniak von der Vollständigkeit der Fällung. Danach filtriert man und wäscht zweimal mit heißem, ammoniakalischem Wasser aus. Das Filtrat wird durch Zusatz von Schwefelsäure schwach kongosauer gemacht und auf 70–80° erhitzt. Hierzu setzt man die für die Bestimmung des Zinks verbrauchte Menge Kaliumferrocyanidlösung, prüft nach gutem Umschütteln durch Tüpfeln, ob die Fällung vollständig war, und wäscht mehrmals mit heißem Wasser nach. Entsteht beim weiteren Kochen des gelblichen bis bläulichen Filtrats ein Niederschlag, so wird dieser ebenfalls abfiltriert. Dem Filtrat setzt man 10 g festes Ätznatron und 2 Tropfen Methylrot zu und kocht bis zur Vertreibung des Ammoniaks. Rotes, angefeuchtetes Lackmuspapier darf von dem entweichenden Dampf nicht mehr blau gefärbt werden. Ein hierbei entstehender Niederschlag muß ebenfalls abfiltriert werden. Nach Abkühlen des Filtrats und Zusatz von 3 Tropfen Methylrot neutralisiert man mit Schwefelsäure (konz.) und titriert einen Schwefelsäureüberschuß mit n/10 NaOH zurück, bis die Lösung neutral und höchstens schwach gelblich gefärbt ist. Diese Lösung versetzt man nun mit genau 50 $cm^3$ n/10 NaOH, 3 Tropfen Phenolphthaleïn und 30 $cm^3$ reinstem Glycerin (oder 5 g reinstem Mannit). Glycerin und Mannit (dieser in 10proz. Lösung) sollen vor Anwendung mit Phenolphthaleïn auf Reinheit geprüft werden und dürfen keinerlei Rötung zeigen. Die Lösung wird nun mit n/10-Schwefelsäure bis zum Verschwinden der roten Farbe, d. h. bis zum Wiederauftreten des schwach gelblichen Farbtones titriert.

Ausrechnung: Die zum Neutralisieren der Borsäure verbrauchte Menge NaOH wird ermittelt, indem man die $cm^3$ n/10-Schwefelsäure von 50 (= $cm^3$ n/10 NaOH anfangs zugesetzt) abzieht. Dieser Wert ergibt durch Multiplikation mit 0,62 den Gehalt an Borsäure in Gramm pro Liter.

Beispiel: Zum Zurücktitrieren verbrauchte n/10 $H_2SO_4$ 33,9 $cm^3$.
Zum Neutralisieren verbrauchte NaOH $50 - 33,9 = 16,1$ $cm^3$,
Gehalt des Bades an Borsäure $16,1 \cdot 0,62 = 10$ g/l $H_3BO_3$.

**e) Auswertung der Ergebnisse.** Zur Verstärkung des Bades steht als Metallsalz entweder Zinksulfat ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) mit einem Gehalt von 22,8% Zink oder ein präpariertes Verstärkungssalz von bekanntem Gehalt zur Verfügung. Die zur Ergänzung notwendige Menge an Salz ist leicht zu berechnen, indem man die im Sollgehalt fehlende Menge Zink auf Zinksulfat umrechnet; noch einfacher ist es, wenn der Sollgehalt an Zinksulfat bekannt ist.

Beispiel: Sollgehalt . . 350 g/l $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$.
Gefunden . . 154 g/l $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$
Zuzusetzen . . 196 g/l $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ = 19,6 kg Zinksulfat für je 100 l Lösung.

## 2. Cyanidische Zinkbäder.

**a) Bestimmung des Zinks.** Grundlage: Man raucht eine genau abgemessene Menge der Badlösung ab und titriert danach das Zink mit Kaliumferrocyanidlösung nach der Tüpfelmethode.

Ausführung: Genau 10 $cm^3$ Badlösung werden in einem ERLENMEYER-Kolben unter dem Abzug mit 5 g Ammonpersulfat und 15 $cm^3$ Schwefelsäure 1:1 unter Umschwenken versetzt und abgeraucht, bis weiße Dämpfe entweichen. Dann läßt man erkalten, gibt 100 $cm^3$ Wasser zu und löst das ausgeschiedene Salz auf. Nach

Erwärmen der Lösung auf 60–70° titriert man mit Kaliumferrocyanidlösung, wie unter B b beschrieben.

Ausrechnung: 1 $cm^3$ Kaliumferrocyanidlösung [44 g/l] entspricht 1 g/l Zn.

**b) Bestimmung des Gesamtcyanids.** Grundlage: Das freie und das an Zink gebundene Cyanid wird mit Silbernitrat titriert, wobei ebenfalls, wie bei Messing, Ätznatron zugesetzt wird, um ein Ausfallen des Zinks zu verhindern.

Ausführung und Ausrechnung: Nach B c. Quecksilberfreie Zinkbäder enthalten häufig zur Reinigung ein Sulfid. Dieses stört die direkte Titration des Cyanids mit Silbernitrat, da sofort schwarzes Silbersulfid ausfällt. Man gibt deshalb zunächst in einen trockenen ERLENMEYER-Kolben etwa 100 $cm^3$ des zu untersuchenden Bades. Dazu setzt man etwa 10 g chemisch reines Bleicarbonat und schüttelt einige Zeit kräftig durch. Danach filtriert man in ein trockenes Gefäß und entnimmt dem Filtrat die Probe zur Bestimmung des Cyanids.

**c) Bestimmung des Gesamtätznatrons.** Der Ätznatrongehalt konnte bisher nur auf umständliche und zeitraubende Art ermittelt werden. Es wurde deshalb im Laboratorium der Langbein-Pfanhauser Werke A.-G. eine Schnellmethode entwickelt, die für die praktischen Erfordernisse genügend genau ist.

Grundlage: Mit Hilfe eines bereits bei $p_H$ 12 umschlagenden Indikators kann das Ätznatron mit Salzsäure titriert werden, ohne daß Cyanid und Carbonat von der Säure angegriffen werden.

Ausführung: Genau 10 $cm^3$ der Badlösung werden im ERLENMEYER-Kolben ohne weitere Verdünnung mit 2 Tropfen 2proz. Natriumindigosulfonatlösung versetzt. Die blaue Farbe des Indikators ändert sich dabei je nach der Menge des Ätznatrons in grün oder gelb. (Bleibt sie unverändert, so sind keine merkbaren Mengen Ätznatron vorhanden.) Man titriert nun mit n/1-Salzsäure bis zur Blaufärbung, dabei achtet man auf den einfallenden Tropfen. Wenn sich dessen Farbe von der der Lösung nicht mehr unterscheidet, ist die Titration beendet. Zum besseren Erkennen stellt man den Kolben auf weißes Papier und beobachtet während der Titration von oben, nicht von der Seite.

Bemerkung: Der Umschlagspunkt ist nicht einfach zu erkennen. Am besten legt man eine Standard-Natronlauge bekannten Gehaltes vor und übt an dieser das Erfassen des Endpunktes. Man kann auch eine Probe der Lösung leicht übertitrieren, d. h. mit zuviel Salzsäure versetzen und als Farbmuster verwenden.

Ausrechnung: 1 $cm^3$ n/1 HCl entspricht 4,1 g/l NaOH (wegen des hohen Umschlagspunktes weicht dieser Wert von dem „Normalwert" 4,0 ab).

Beispiel: Verbrauch an n/1 HCl: 12,6 $cm^3$.
Gehalt an Gesamtätznatron: $12{,}6 \cdot 4{,}1 = 51{,}6$ g/l NaOH.

**d) Bestimmung des Carbonats.** Grundlage: Die Methode ist die gleiche wie bei Kupfer beschrieben. Man braucht jedoch bei Bemessung der Sublimatzugabe nur den Cyanidgehalt zu berücksichtigen.

Ausführung und Ausrechnung: Nach A 2c.

**e) Richtigstellung des Bades.**

| | | |
|---|---|---|
| Sollgehalt . . | 30 g/l Zn, | 120 g/l NaCN |
| Gefunden . . | 21 g/l Zn, | 84 g/l NaCN |
| Zu ergänzen . | 9 g/l Zn, | 36 g/l NaCN. |

Die Verstärkung wird mit Cyanzink, enthaltend etwa 50% Zn, vorgenommen. 9 g/l Zn entsprechen 18 g/l $Zn(CN)_2$. Das an Zink gebundene Cyanid im Cyanzink erhält man, auf NaCN berechnet, durch Multiplikation des Zinks mit 1,8. Durch

die Zugabe von 18 g/l $Zn(CN)_2$ wird also der NaCN-Gehalt um $9 \cdot 1{,}8 = 16$ g/l auf 100 g/l erhöht, so daß nur noch 20 g/l Cyannatrium zuzugeben sind.

Das am Sollgehalt fehlende NaOH wird in Form von Ätznatron oder eines hochprozentigen Korrektursalzes zugegeben.

## D. Cadmiumbäder.

Cadmiumbäder wurden bisher nur mit behelfsmäßigen Mitteln untersucht. Besonders die Bestimmung des Metallgehaltes stieß auf Schwierigkeiten. Man begnügte sich deshalb damit, eine Probe im Schüttelzylinder mit Schwefelammoniumlösung zu schütteln und nach 12stündigem Stehen das Volumen des entstandenen Niederschlages abzulesen. Daraus wurde nach Umrechnung auf den Cadmiumgehalt des Bades geschlossen. Auch hierfür gelang es im Laboratorium der Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig eine genaue Bestimmung zu entwickeln, die der entsprechenden Analyseneinrichtung zugrunde gelegt worden ist. Diese Bestimmung vermeidet das für den Laien schwierige Erkennen des Endpunktes, welches der auch für Cadmium vorgeschlagenen Titration mit Kaliumferrocyanid eigentümlich ist.

**a) Bestimmung des Cadmiums.** Grundlage: Die Methode beruht auf der Tatsache, daß das gefällte Cadmiumsulfid sich mit Kupfersulfat zu CuS und $CdSO_4$ umsetzt. Gibt man also zu einem CdS-Niederschlag eine bekannte Menge $CuSO_4$, so kann man den Überschuß dieses Salzes zurücktitrieren und auf diese Weise den Cadmiumgehalt bestimmen.

Ausführung: Genau 10 cm³ Badlösung werden im Erlenmeyer-Kolben mit ebensoviel Wasser verdünnt und unter Umschwenken mit 5 cm³ Schwefelnatriumlösung (10%) versetzt. Man erwärmt vorsichtig auf kleiner Flamme bis zum beginnenden Sieden, wobei man öfters umschwenkt, um ein Spritzen zu vermeiden. Die heiße Lösung gießt man durch ein quantitatives Filter und spült mehrmals mit wenig kochend heißem Wasser Kolben und Filter nach. Das Auswaschen ist sehr sorgfältig durchzuführen, da im Niederschlag verbleibende Reste des Schwefelnatriums einen zu hohen Cadmiumgehalt vortäuschen. **Das Filtrat hebt man für die Cyanidbestimmung auf!** Das Filter wird aus dem Trichter gelöst und in den zur Fällung verwendeten Kolben zurückgebracht. Dort gibt man 50 cm³ Wasser darauf und verteilt durch kräftiges Schwenken den Cadmiumsulfidniederschlag in der Lösung. Zu dieser gibt man nun genau 10 cm³ einer Kupfersulfatlösung [100 g/l], wobei sich das gelbe CdS mit dem Kupfersulfat zu CuS umsetzt. An Stelle der verschwindenden gelben Färbung entsteht eine solche von schwarzem CuS. Die ganze Lösung gießt man nun durch ein zweites Filter in einen sauberen Kolben und spült Kolben, Niederschlag und Filter mehrmals mit kaltem Wasser nach. In diesem blau gefärbten Filtrat wird das restliche Kupfer nach der unter A 1a angegebenen Methode titriert.

Ausrechnung: Hierzu muß der Kupfergehalt der Kupfersulfatlösung genau bekannt sein. Man titriert deshalb vorher 10 cm³ dieser Lösung nach A 1a. Da der Kupfergehalt in Gramm pro Liter gleich dem Verbrauch an Thiosulfatlösung in cm³ ist, rechnet man folgendermaßen:

Von 10 cm Kupfersulfatlösung verbrauchte cm³ Thiosulfatlösung (Wert V)
— Vom Rest Kupfer verbrauchte cm³ Thiosulfatlösung (Wert R)
= Vom Cadmium umgesetztes Kupfer in Gramm pro Liter.

Diese Zahl ist durch Multiplikation mit dem Faktor 1,77 (dem Quotienten der Atomgewichte von Cd und Cu) auf g/l Cd umzurechnen: $(V - R) \cdot 1{,}77 = $ g/l Cd.

Beispiel: 10 $cm^3$ Kupfersulfatlösung verbrauchten 24,5 $cm^3$ Natriumthiosulfatlösung (V). Bei der Rücktitration wurden 11,5 $cm^3$ Thiosulfatlösung verbraucht (R).

24,5 — 11,5 = 13,0 (verbrauchtes Kupfer in g/l),
13,0 · 1,77 = 23 g/l Cadmium.

**b) Bestimmung des Cyanids.** Grundlage: Die häufig angewandte LIEBIG-Titration des Cyanids besitzt bei der Analyse des Cadmiumbades den Nachteil, daß der entstehende Niederschlag den Endpunkt nur schwer erkennen läßt. Hat man das Cadmium nach der unter a beschriebenen Weise bestimmt, so kann man sich helfen, indem man das vom Cadmium befreite Filtrat zur Cyanidbestimmung verwendet. Aus diesem ist das restliche Schwefelnatrium zu entfernen. Danach kann in der üblichen Weise titriert werden.

Ausführung: Das bei der Cadmiumbestimmung zurückgestellte Filtrat wird mit 10–20 g Bleicarbonat versetzt, um noch vorhandenes Sulfid auszufällen, und auf 40–50° erwärmt. Nach sehr gründlichem Umschwenken filtriert man in einen sauberen Kolben und spült Kolben und Filter mehrmals mit Wasser nach. In dieser Lösung wird nunmehr das Cyanid in bekannter Weise mit n/10-Silbernitratlösung bis zum Auftreten einer Opaleszenz titriert (A 2b).

Bemerkung: Infolge des hohen Cyanidgehaltes werden bei dieser Bestimmung oft mehr als 50 $cm^3$ Silbernitratlösung verbraucht. Es ist deshalb darauf zu achten, daß hierbei die 50-$cm^3$-Marke der Bürette nicht unterschritten wird, weil dort die Teilung aufhört. Man muß vielmehr bis zum Nullpunkt auffüllen und dann die Titration fortsetzen.

Ausrechnung: 1 $cm^3$ n/10-Silbernitrat entspricht 0,98 g/l NaCN. Dieses setzt sich zusammen aus dem freien und dem nach der Formel $NaCd(CN)_3$ an Cadmium gebundenen Cyannatrium. Von verschiedenen Seiten wird die Formel $Na_2Cd(CN)_4$ als gültig betrachtet, doch kann diese Frage noch nicht als eindeutig geklärt gelten. Vermutlich liegt ein in der Zusammensetzung wechselndes Gemisch vor.

Beispiel: Verbraucht wurden 62,7 $cm^3$ n/10-Silbernitratlösung. 62,7 · 0,98 = 61,5 g/l NaCN.

**c) Bestimmung des Carbonats.** Grundlage: Diese Bestimmung wird in der gleichen Weise ausgeführt, wie bei den vorhergehenden Bädern beschrieben wurde.

Ausführung: Zur genau abgemessenen Probe von 10 $cm^3$ gibt man soviel gesättigte Sublimatlösung, wie das Bad Cyannatrium enthält. Wurden also z. B. nach b 61,5 g/l NaCN gefunden, so sind 61,5 $cm^3$ der gesättigten Sublimatlösung zuzusetzen. Dann verfährt man weiter nach A 2c.

Ausrechnung: 1 $cm^3$ n/1 HCl entspricht 5,3 g/l $Na_2CO_3$.

Beispiel: 12,2 $cm^3$ n/1 HCl wurden verbraucht.
12,2 · 5,3 = 64,7 g/l $Na_2CO_3$.

**d) Richtigstellung.**

| | | |
|---|---|---|
| Sollwerte . . | 30 g/l Cd, | 85 g/l NaCN |
| Gefunden . . | 23 g/l Cd, | 61,5 g/l NaCN |
| Zu ergänzen . | 7 g/l Cd, | 23,5 g/l NaCN. |

Zur Verfügung steht ein präpariertes Verstärkungssalz mit z. B. 20% Cd, 65% NaCN. 7 g/l Cd entsprechen 35 g/l Verstärkungssalz mit 65% NaCN = 23 g/l NaCN. Durch Zugabe von 3,5 kg dieses Salzes zu je 100 Liter Bad wäre also die Richtigstellung beider Bestandteile durchgeführt.

Fehlt noch Cyannatrium, so ist dieses als solches zuzusetzen. Ist der Metallgehalt zu tief abgesunken, so daß man zur Vermeidung eines zu starken Ansteigens

des Cyanids das Verstärkungssalz nicht benutzen kann, so verwendet man hierzu Cadmiumcarbonat mit 65% Cd oder ein an diesem Stoff hochprozentiges, fertig präpariertes Spezialsalz.

### E. Silberbäder.

**a) Bestimmung des Silbers.** Grundlage: Das Silber wird als Sulfid gefällt, abfiltriert, in Salpetersäure gelöst und mit Ammoniumrhodanidlösung gegen Eisenammoniakalaun titriert.

Ausführung: Genau 10 cm³ des Bades werden in einem ERLENMEYER-Kolben möglichst unter dem Abzug mit 20 cm³ Wasser und 10 cm³ Schwefelammonlösung versetzt. Hierdurch wird das Silber als Sulfid gefällt. Man filtriert dieses vorsichtig ab und wäscht mehrmals mit Wasser nach bis zur Farblosigkeit des durchlaufenden Filtrats. Filter und Niederschlag bringt man in den Kolben zurück, in welchem die Fällung vorgenommen wurde, und löst den Niederschlag durch Zugabe von 10 cm³ Salpetersäure (konz.) und 20–30 cm³ Wasser unter Aufkochen. Das Filter wird hierbei zerstört. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 50 cm³ Wasser und titriert mit n/10-Ammoniumrhodanidlösung, nachdem etwa 1 cm³ Eisenammoniakalaunlösung als Indikator zugesetzt wurde. Die charakteristische rote Farbe des nach völligem Silberverbrauch entstehenden Eisenrhodanids zeigt den Endpunkt der Titration an.

Ausrechnung: 1 cm³ n/10-Ammoniumrhodanidlösung entspricht 1,08 g/l Silber.

Beispiel: Verbrauch . . . . . . . . 12,4 cm³ n/10 $NH_4CNS$
Silbergehalt des Bades . . . 12,4 · 1,08 = 13,4 g/l Ag.

**b) Bestimmung des freien Cyanids.** Grundlage: Für die Cyanidbestimmung wird noch immer die Titration nach LIEBIG angewendet. Obwohl die Werte nicht ganz zuverlässig sind, ist diese Methode bis heute beibehalten worden. Mit diesem Problem beschäftigen sich verschiedene Arbeiten der Fachliteratur, zu denen hier nicht Stellung genommen werden kann. Die Methode, wie sie hier beschrieben ist, gibt bei gleichbleibendem Arbeiten vergleichbare Werte, und darauf kommt es an.

Ausführung und Ausrechnung: Nach A 2b.

**c) Bestimmung des Carbonats.** Grundlage: Das Carbonat wird wie in den übrigen cyanidischen Bädern mit n/1 HCl gegen Methylorange titriert, nachdem man das Cyanid in Quecksilbercyanid übergeführt hat.

Ausführung: Bei Bemessen der Sublimatzugabe ist zu beachten, daß der Silbercyankomplex bei der Titration des freien Cyanids nicht zerstört wird. Es muß deshalb soviel Sublimatlösung zugegeben werden, wie das Bad Cyanid und Silber enthält. Der Verlauf der Titration erfolgt im übrigen nach A 2c.

**d) Andere Badbestandteile.** Auf die erst seit kurzem in Anwendung befindlichen Zusätze, wie Thiosulfat und dergleichen, soll hier nicht eingegangen werden, da sie noch wenig eingeführt sind und noch keine einfachen Methoden zu ihrer Bestimmung vorliegen.

**e) Auswertung.** Silberbäder sind in bezug auf ihren Metallgehalt nicht besonders empfindlich. Dieser soll nicht zu weit absinken, darf aber den Sollwert ohne Schaden um 50% übersteigen. Dagegen soll der Cyanidgehalt von dem vorgeschriebenen Wert nach oben oder unten möglichst nicht abweichen, wenn gleichmäßige Niederschläge erhalten werden sollen.

Der Gehalt an Carbonat steigt durch Zersetzung des Cyanids im Laufe der Zeit an. Wenn er einen Wert von 120–130 g/l überschreitet, verdünnt man das Bad zweckmäßig und ergänzt den Metall- und Cyanidgehalt der verdünnten Lösung

auf die vorgeschriebenen Werte. Es besteht auch die Möglichkeit, das Carbonat als Barium- oder Calciumsalz auszufällen. Man gibt das Barium- oder Calciumcyanid in Lösung dem Bade zu und beseitigt nach einiger Zeit den ausgeschiedenen Niederschlag durch Filtrieren. Zu beachten ist hierbei, daß durch die Umsetzung Cyanid entsteht, was man bei der Korrektur des Bades zu berücksichtigen hat.

Die Zusätze an Metall- und Cyansalzen richten sich nach dem Analysenergebnis. Die Erhöhung des Silbergehaltes geschieht entweder durch Zusatz von fertig präpariertem Silberdoppelsalz bekannten Gehaltes oder durch Cyansilber. Im letzteren Falle muß die nötige Menge Cyanid beigegeben werden. Zur Erhöhung des Metallgehaltes um 1 g/l Silber sind rund 1,2 g/l des 85- bis 87proz. Cyansilbers zuzugeben, außerdem 0,6 g/l Kaliumcyanid bzw. 0,45 g/l Natriumcyanid.

## F. Goldbäder.

Die Analyse von Goldbädern wird nur in den seltensten Fällen im Betrieb selbst durchgeführt werden. Der Vollständigkeit halber sollen trotzdem die hierfür in Frage kommenden Analysenmethoden kurz geschildert werden.

**a) Bestimmung des Goldes.** Grundlage: Nach Zerstörung des Cyanids wird das Gold jodometrisch mit Thiosulfatlösung titriert.

Ausführung: Genau 10 cm³ der Lösung versetzt man im Erlenmeyer-Kolben unter dem Abzug mit einigen Kristallen Kaliumchlorat und 15 cm³ Salzsäure (konz.) und dampft vorsichtig, möglichst auf dem Wasserbad, bis zur Syrupkonsistenz ein. Nach dem Abkühlen wird mit 150 cm³ Wasser verdünnt und nach Zugabe von 25 cm³ Jodkaliumlösung (20%) sowie 2 cm³ Stärkelösung gegen n/100-Natriumthiosulfatlösung titriert. Ein Überschuß ist mit n/100-Jodlösung zurückzutitrieren.

Ausrechnung: 1 cm³ n/100-Natriumthiosulfatlösung entspricht 0,197 g/l Au.

Beispiel: Verbrauch: 20,0 cm³ n/100-Natriumthiosulfatlösung. Goldgehalt des Bades:

$$20{,}0 \cdot 0{,}197 = 3{,}94 \text{ g/l Au}.$$

**b) Bestimmung des Cyanids.** Die Bestimmung des freien Cyanids folgt in allem der bei Kupfer unter A 2b beschriebenen Methode.

**c) Bestimmung des Carbonats.** Auch dieses ist auf die mehrfach beschriebene Weise zu bestimmen, obwohl die Notwendigkeit hierzu sich in den allerseltensten Fällen ergeben dürfte.

**d) Korrektur.** Zur Konstanthaltung des Metallgehaltes wird zweckmäßig ein fertig präpariertes Goldsalz, z. B. das LPW-Golddoppelsalz mit 40% Goldgehalt verwendet. Die notwendige Menge dieses Salzes ist aus der am Sollwert fehlenden Menge durch Multiplikation mit 2,5 leicht zu errechnen.

Die übrigen Bestandteile werden meist in Form eines präparierten Leitsalzes zugegeben, dessen Menge sich nach seiner Zusammensetzung richtet. In den Gebrauchsanweisungen findet man hierzu die entsprechenden Vorschriften.

## G. Zinnbäder.

### 1. Saure Zinnbäder.

Die sauren Zinnbäder enthalten das Zinn fast sämtlich in zweiwertiger Form, während die alkalischen Bäder auf Stannatbasis, also auf der vierwertigen Stufe des Zinns aufgebaut sind. Die Säuren sind in den sauren Bädern meist organischer Natur, wie z. B. Phenol- oder Kresolsulfosäure. Man bestimmt diese nicht als solche, sondern drückt den Säuregrad der Lösung in g/l $H_2SO_4$ aus, d. h. man tut so, als sei nur Schwefelsäure vorhanden.

**a) Bestimmung des Zinns.** Grundlage: Das zweiwertige Zinn wird in salzsaurer Lösung mit Eisenchloridlösung oxydiert. Die verbrauchte Menge Eisenchloridlösung gibt die Menge des vorhandenen Zinns an. Die Methode ist infolge der hohen Konzentration der Titrierlösung nicht so genau wie das bekannte jodometrische Verfahren, arbeitet aber schneller und reicht für die Praxis vollkommen aus.

Ausführung: Genau 20 cm³ Badlösung werden im ERLENMEYER-Kolben mit 25 cm³ Salzsäure (konz.) und 100 cm³ Wasser versetzt und zum Sieden erhitzt. Diese Lösung titriert man siedend heiß mit n/1-Eisenchloridlösung. Die gelbe Eigenfarbe der Titrierlösung verschwindet sofort, solange noch zweiwertiges Zinn vorhanden ist. Bleibt sie bestehen, so ist der Endpunkt erreicht.

Ausrechnung: 1 cm³ n/1-Eisenchloridlösung entspricht 3 g/l Sn.

Beispiel: Verbraucht wurden 8,5 cm³ n/1-Eisenchloridlösung. Zinngehalt des Bades: $8{,}5 \cdot 3{,}0 = 25{,}5$ g/l Sn.

**b) Bestimmung des Säuregehaltes.** Grundlage: Eine direkte Titration des Säuregehaltes in Zinnbädern gibt es noch nicht. Man muß deshalb die Säure mit überschüssiger Natriumcarbonatlösung neutralisieren und den Sodaüberschuß zurücktitrieren.

Ausführung: Genau 20 cm³ der Badlösung werden im ERLENMEYER-Kolben mit 200 cm³ Wasser verdünnt und aufgekocht. Während des Kochens setzt man genau 30 cm³ n/1-Natriumcarbonatlösung (Wert V) langsam zu. Man schwenkt dabei öfters um und achtet darauf, daß der Inhalt nicht überschäumt. Nach weiterem, fünf Minuten langem Kochen gießt man die siedende Lösung durch ein Faltenfilter, das man mit heißem Wasser mehrmals gut nachspült. Im Filtrat wird das nicht verbrauchte $Na_2CO_3$ mit n/1 HCl gegen Methylorange als Indikator zurücktitriert (Wert R).

Ausrechnung: V–R gibt die zur Neutralisation der freien Säure und zum Ausfällen des Zinncarbonats verbrauchte Sodalösung. Diese Zahl mal 2,452 gibt den Gesamtsäuregehalt des Bades an, ausgedrückt in g/l $H_2SO_4$.

Den Gehalt an freier Säure erhält man, indem man die an Zinn gebundene Menge Säure (g/l Sn × 0,82) von dem Gesamtsäuregehalt abzieht.

Beispiel: Beim Zurücktitrieren wurden 3,7 cm³ n/1 HCl verbraucht.

$30 - 3{,}7 = 26{,}3;\ 26{,}3 \cdot 2{,}452 = 64{,}5$ g/l Gesamtsäure.
24 (g/l Sn) $\cdot\ 0{,}82 = 19{,}7$ g/l gebundene Säure.
$64{,}5 - 19{,}7 = 44{,}8$ g/l freie Säure (als $H_2SO_4$).

**c) Regenerierung des Bades.** Die Zusammensetzungen der sauren Zinnbäder sind außerordentlich verschiedenartig und auf sehr verschiedenen Ausgangsprodukten aufgebaut. Aus diesem Grunde lassen sich allgemeine Regenerierungsvorschriften nicht geben. Es ist empfehlenswert, sich im Einzelfalle an die Lieferfirma zu wenden, um von dieser die Sollwerte und den Prozentgehalt der Verstärkungssalze bzw. -lösungen zu erfahren. Danach ist es nicht schwer, die Analysenergebnisse entsprechend auszuwerten.

### 2. Alkalische Zinnbäder.

**a) Bestimmung des Zinns.** Grundlage: Um die unter 1a beschriebene Eisenchloridtitration anwenden zu können, muß das vierwertige Zinn zunächst zu zweiwertigem reduziert werden, dann wird wie beschrieben titriert.

Ausführung: Genau 20 cm³ versetzt man im ERLENMEYER-Kolben unter einem Abzug mit 100 cm³ Salzsäure 1:1 und erhitzt zum Sieden. Zu der kochenden Lösung gibt man anteilweise einige Gramm chemisch reinen Zinkstaub und redu-

ziert dadurch das Zinn, welches als Metall in dunklen Flocken ausfällt, sich aber bei weiterem Kochen löst. Ist das geschehen, wird sofort heiß titriert wie unter 1a beschrieben.

Ausrechnung: Siehe 1a.

**b) Bestimmung des freien Ätznatrons.** Grundlage: Da beim direkten Titrieren mit Säure wegen der eintretenden Hydrolyse kein genauer Umschlag zu erkennen ist, fällt man Stannat und Carbonat mit Bariumchlorid aus und titriert, ohne zu filtrieren, mit n/10-Salzsäure gegen Thymolphthaleïn.

Ausführung: Genau 10 cm³ Badlösung versetzt man im Erlenmeyer-Kolben mit 50 cm³ 10 proz. Bariumchloridlösung und 1 Tropfen Thymolphthaleïnlösung (1% in Alkohol) als Indikator. Die Aufschlämmung titriert man unter dauerndem Schwenken mit n/10-Salzsäure, bis die blaue Farbe eben nach weiß umschlägt.

Ausrechnung: 1 cm³ n/10 HCl entspricht 0,4 g/l NaOH.

Beispiel: Verbraucht wurden 20,0 cm³ n/10 HCl.
Gehalt an freiem Ätznatron: $20 \cdot 0,4 = 8,0$ g/l NaOH.

**c) Bestimmung des Carbonats.** Grundlage: Nach Zusatz von Ammoniak fällt man das Carbonat mit Bariumchlorid aus, filtriert und löst es in einer bestimmten Menge Säure, deren Überschuß zurücktitriert wird.

Ausführung: Genau 10 cm³ Badlösung werden in einem Becherglas von 500 cm³ Inhalt mit 1 cm³ Ammoniak (konz.) und 300 cm³ Wasser versetzt. Dann fällt man durch Zusatz von einem Überschuß Bariumchloridlösung das Carbonat aus. Den Niederschlag läßt man über Nacht absitzen, filtriert und wäscht ihn, bis das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagiert. In das zur Fällung benutzte Becherglas gibt man jetzt genau 15 cm³ n/1-Salzsäure, 200 cm³ Wasser und dazu 2–3 Tropfen Methylorangelösung als Indikator. In dieses Gemisch bringt man das Filter mit dem Bariumcarbonatniederschlag und schwenkt gut durch, damit der Niederschlag sich völlig löst. Die Farbe der Lösung darf hierbei nicht nach gelb umschlagen, sonst war zu wenig Säure vorhanden. Es sind dann noch genau 5 cm³ zuzugeben. Die nicht verbrauchte Säure titriert man mit n/1-Natriumcarbonatlösung zurück.

Ausrechnungsbeispiel:

Zugesetzt wurden . . . 15 cm³ n/1 HCl
Zurücktitriert wurden . 2,75 cm³ n/1 $Na_2CO_3$
Verbraucht wurden . . $15 - 2,75 = 12,25$ cm³ n/1 HCl
$12,25 \cdot 5,3 = 64,9$ g/l $Na_2CO_3$.

**d) Richtigstellung des Bades.** Eine Korrektur nach der Analyse kommt wohl nur für den Metallgehalt in Frage. Der Alkaligehalt ist im allgemeinen gering und wird durch Einhalten des $p_H$-Wertes genügend kontrolliert. Zum Verstärken dient meist reines Natriumstannat mit 44% Sn oder ein auf diesem Stoff aufgebautes Verstärkungssalz. Für je 1 g/l fehlendes Zinn sind 2,3 g/l Natriumstannat zuzugeben.

## H. Nickelbäder.

Daß die sonst für die Entwicklung der Galvanotechnik so wichtigen Nickelbäder erst am Schluß dieses Kapitels erscheinen, hat seinen Grund darin, daß eine analytische Kontrolle dieser Bäder nur in seltenen Fällen durchgeführt werden wird. Sie sind so wenig empfindlich gegen Verschiebungen in ihrer Zusammensetzung, daß es für die meisten Zwecke vollauf genügt, die Badschwere und den $p_H$-Wert genau einzuhalten und die Leitfähigkeit zu beobachten. Soweit trotzdem Methoden zur Analyse vorliegen, sollen sie hier erwähnt werden. Von mehreren Möglichkeiten wählen wir auch hier die maßanalytische.

**a) Bestimmung des Nickels.** Grundlage: Nach Neutralisieren der Probe wird diese mit Natriumcyanid titriert. Hierbei bildet sich zunächst Nickelcyanid, das bei weiterem Zusatz in Nickelnatriumcyanid übergeführt wird. Der Endpunkt wird dadurch kenntlich gemacht, daß man Jodkalium und Silbernitrat zusetzt, wobei gelbes Jodsilber ausfällt. Wird kein Cyanid mehr für das Nickel verbraucht, so verschwindet die gelbe Färbung, und es bleibt eine wasserhelle Lösung übrig.

Ausführung: Genau 5 $cm^3$ des Bades werden im ERLENMEYER-Kolben auf 100 $cm^3$ mit Wasser verdünnt und mit 5 $cm^3$ Citronensäurelösung [500 g/l] versetzt. Hierdurch werden die Hydroxyde von Eisen und Aluminium in Lösung gehalten. Nun gibt man tropfenweise Ammoniak 1 : 2 zu, bis sich die Lösung eben blau färbt. Ein Überschuß ist zu vermeiden, da er die Genauigkeit der Titration beeinträchtigt. Nach Zusatz von 5–10 Tropfen Jodkaliumlösung (100 g/l KJ + 1 g/l NaOH) titriert man mit einer Lösung aus 25 g/l NaCN + 1,7 g/l $AgNO_3$ solange, bis der zunächst entstehende gelbe Niederschlag von Jodsilber eben verschwindet.

Ausrechnung: Die Titrierlösung muß auf eine bekannte Nickellösung eingestellt sein, d. h. man bestimmt den Gehalt einer Nickelsulfatlösung (ungefähr 125 g/l) gewichts- oder elektroanalytisch, titriert 5 $cm^3$ davon mit der frisch angesetzten Cyannatriumlösung und rechnet den Faktor dieser Lösung aus, indem man den Nickelgehalt der Lösung in g/l durch die für 5 $cm^3$ verbrauchte Menge Cyanidlösung in $cm^3$ dividiert.

Beispiel: Die Lösung enthielt 26,6 g/l Ni. Für 5 $cm^3$ wurden verbraucht 17,3 $cm^3$ Cyannatriumlösung.

$$26{,}6 : 17{,}3 = 1{,}52 = \text{Faktor der Cyannatriumlösung.}$$

Zur Ausrechnung des Gehaltes der untersuchten Badlösung multipliziert man nun die Anzahl der verbrauchten $cm^3$ mit dem Faktor der Cyannatriumlösung.

Der Faktor war 1,52. Verbraucht wurden 16,8 $cm^3$ NaOH.

$$16{,}8 \cdot 1{,}52 = 25{,}5 \text{ g/l Ni.}$$

**b) Bestimmung des Chlorids.** Grundlage: Die gegen Methylorange neutralisierte Lösung wird mit Silbernitratlösung gegen Natriumchromatlösung als Indikator titriert. Erfahrungsgemäß bleiben Borsäure und Citronensäure in Mengen von 20 g/l auf die Genauigkeit dieser Titration ohne Einfluß.

Ausführung: Genau 5 $cm^3$ Badlösung werden in einem ERLENMEYER-Kolben mit Wasser auf 100 $cm^3$ verdünnt und nach Zugabe von 3 Tropfen Methylorange (wobei die Lösung rot wird) durch tropfenweise Zugabe von 1proz. Natronlauge neutralisiert, bis die Farbe eben nach gelb umschlägt. Rötet sich die Probe nach Zusatz der Methylorangelösung nicht, so ist das Hinzufügen von Natronlauge nicht erforderlich. Zu dieser Lösung setzt man 1 $cm^3$ Natriumchromatlösung [20 g/l] und titriert mit n/10-Silbernitratlösung, bis die Probe durch das entstehende Silberchromat leicht rötlich erscheint.

Ausrechnung: Die Anzahl der verbrauchten $cm^3$ n/10-Silbernitratlösung ergibt, mit 0,71 multipliziert, den Chloridgehalt in g/l.

Beispiel: Verbraucht . . 19,6 $cm^3$.
Chloridgehalt . $19{,}6 \cdot 0{,}71 = 13{,}9$ g/l $Cl'$.

**c) Andere Bestandteile.** Auf die meist nur gewichtsanalytisch durchzuführenden Bestimmungen des Sulfats und Magnesiums soll hier nicht weiter eingegangen werden. Auch die Titration der Borsäure braucht nicht besprochen zu werden, da sie, wie die beiden genannten Bestimmungen auch, für Betriebszwecke nicht in Frage kommt und nur in einer Lösung durchgeführt werden kann, die vom

Nickel vorher völlig befreit wurde. Im Laboratorium verwendet man hierzu die Lösungen, aus denen man das Nickel auf elektroanalytischem Wege ausgeschieden hat. Zur Borsäurebestimmung sei gesagt, daß die vorhandenen Methoden noch umstritten sind.

## I. Chrombäder.

Die analytische Untersuchung der Chrombäder umfaßt normalerweise die Bestimmung des Gehaltes an Chromsäure, Chromoxyd und Schwefelsäure, sowie die Feststellung der Fremdmetallverunreinigungen, wie Eisen, Kupfer oder Zink.

**a) Bestimmung der Chromsäure.** Grundlage: Eine abgemessene Menge Badlösung läßt man auf salzsaure Jodkaliumlösung einwirken und bestimmt das dabei in Freiheit gesetzte Jod durch Titration mit n/10-Natriumthiosulfatlösung.

Ausführung: Genau 20 $cm^3$ Chrombad werden auf 1000 $cm^3$ verdünnt, davon 10 $cm^3$ in einem 500-$cm^3$-ERLENMEYER-Kolben mit 100 $cm^3$ Wasser, 5 $cm^3$ Salzsäure 1:1 und zuletzt 5 $cm^3$ Jodkaliumlösung 1:10 versetzt. Man titriert mit n/10-Natriumthiosulfatlösung bis zu hellbrauner Farbe, setzt einige Tropfen Stärkelösung (2 g wasserlösliche Stärke auf 100 $cm^3$ Wasser) zu, verdünnt mit Wasser auf etwa 200–300 $cm^3$ und titriert weiter, bis die Blaufärbung in Grün umschlägt.

Ausrechnung: 1000 $cm^3$ n/10-Natriumthiosulfatlösung entsprechen 3,337 g $CrO_3$. Unter Berücksichtigung des Faktors $f$ der Thiosulfatlösung, der Probemenge von 20 $cm^3$ und des Verbrauchs $v$ bei der Titration errechnet sich die vorhandene Chromsäure nach folgender Formel

$$\frac{v \cdot f \cdot 50 \cdot 100 \cdot 3{,}337}{1000} = \text{g/l } CrO_3$$

oder

$$v \cdot f \cdot 16{,}685 = \text{g/l } CrO_3.$$

Die Anzahl der verbrauchten $cm^3$ Thiosulfatlösung ist also mit ihrem Faktor und der Zahl 16,685 zu multiplizieren und ergibt so die Menge der vorhandenen Chromsäure in Gramm pro Liter.

Beispiel: Der Faktor $f$ sei 0,73, der Verbrauch $v = 25{,}55$ $cm^3$ Thiosulfatlösung.

$$25{,}55 \cdot 0{,}73 \cdot 16{,}685 = 311{,}1 \text{ g/l } CrO_3.$$

**b) Bestimmung des Chromchromatgehaltes.** Grundlage: Die Lösung enthält $CrO_3$ und $Cr_2O_3$. Das dreiwertige $Cr_2O_3$ wird mit Kaliumpersulfat zu dem sechswertigen $CrO_3$ oxydiert (in schwefelsaurer Lösung). Darauf titriert man das $CrO_3$ wie oben.

Ausführung: Nachdem man eine genau abgemessene Probe von 20 $cm^3$ auf Chromsäure titriert hat, oxydiert man eine neue Probe von genau 20 $cm^3$ in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpersulfat. Hierzu versetzt man diese Menge in einem ERLENMEYER-Kolben mit 30 $cm^3$ verdünnter Schwefelsäure und erhitzt nach dem Hinzufügen von 5 g Kaliumpersulfat zum Sieden. Nachdem die Sauerstoffentwicklung aufgehört hat, setzt man vorsichtig nochmals 5 g Persulfat zu und hält 15–20 Minuten bei Siedetemperatur, um sämtliches überschüssiges Persulfat zu zerstören. Die Ränder des Kolbens sind hierbei gründlich abzuspülen, da die geringste Menge Persulfat das Resultat der Titration verfälscht. Zwei Parallelbestimmungen müssen unbedingt übereinstimmen. Nach dem Abkühlen titriert man wie oben.

Ausrechnung: Bei der $CrO_3$-Bestimmung seien a $cm^3$ verbraucht worden, bei der Titration der oxydierten Lösung b $cm^3$. Dann gibt b — a, umgerechnet, die $CrO_3$-Menge, die als $Cr^{\cdots}$ im Bade vorhanden war. Sie wird wie oben berechnet. Durch Multiplikation mit 0,76 wird daraus der Wert für $Cr_2O_3$ erhalten, also

$$CrO_3 \cdot 0{,}76 = \text{g/l } Cr_2O_3.$$

Durch Multiplikation mit 1,52 dagegen erhält man den Wert für Chromchromat,

$$CrO_3 \cdot 1{,}52 = \text{g/l Chromchromat.}$$

Beispiel: a = 25,55 cm³, b = 26,60 cm³, $f = 0{,}73$. b — a = 1,05 cm³.

$1{,}05 \cdot 0{,}73 \cdot 16{,}685 = 12{,}7$ g/l $CrO_3$ (als $Cr^{\cdots}$ vorhanden),
$12{,}7 \cdot 0{,}76 = 9{,}6$ g/l $Cr_2O_3$,
$12{,}7 \cdot 1{,}52 = 19{,}2$ g/l Chromchromat.

**c) Bestimmung der Schwefelsäure.** Für die analytische Bestimmung der Schwefelsäure im Chrombad sind vor allem zwei Methoden in Anwendung:

**1. Fällung des Sulfats mit Bariumchlorid nach Reduktion der Chromsäure mit Alkohol.** Grundlage: Eine abgemessene Menge wird in salzsaurer Lösung mit Essigsäure und Alkohol versetzt. Unter Kochen wird hierbei die Chromsäure reduziert. Darauf wird die Schwefelsäure mit Bariumchloridlösung als $BaSO_4$ ausgefällt, geglüht und gewogen.

Ausführung: Genau 20 cm³ Chrombadlösung werden in einem Becherglas mit Wasser auf 500 cm³ verdünnt und 25 cm³ Salzsäure (konz.), 20 cm³ Essigsäure und 25 cm³ Äthylalkohol zugesetzt. Hierauf wird bis zur vollständigen Reduktion der Chromsäure, ungefähr 30–40 Minuten, gekocht. Die Reduktion ist beendet, wenn die schwarzbraune Farbe in dunkelgrün übergeht und jeder Estergeruch verschwunden ist. Nach vollständiger Reduktion werden in die noch kochende Lösung 20 cm³ 10proz. Bariumchloridlösung unter Rühren zugegeben, das Becherglas über Nacht stehen gelassen, der Niederschlag abfiltriert, gewaschen, geglüht und als Bariumsulfat gewogen.

Ausrechnung: Auswaage in Gramm ergibt, multipliziert mit dem Faktor 21,01, den Gehalt an Schwefelsäure in Gramm pro Liter.

Beispiel: $0{,}2720 \cdot 21{,}01 = 5{,}7$ g/l $H_2SO_4$, das sind, bezogen auf den gefundenen $CrO_3$-Wert,

$$\frac{5{,}7 \cdot 100}{311{,}1} = 1{,}8\% \; H_2SO_4.$$

**2. Bestimmung des Schwefelsäuregehaltes nach der Zentrifugenmethode.** Grundlage: In der salzsauren Probe wird mit Bariumchlorid die Schwefelsäure als Sulfat ausgefällt und dieses in einem Gefäß mit angesetzter Kapillarröhre zentrifugiert. Das Volumen des Niederschlages wird abgelesen.

Ausführung: Man beschickt das geeichte Kapillar-Zentrifugengefäß zunächst mit 5 cm³ Salzsäurelösung 1:1. Hierauf werden 20 cm³ der Chrombadlösung einpipettiert und endlich 5 cm³ 30proz. Bariumchloridlösung zugesetzt. Dann wird das Zentrifugengefäß mit einem Gummistopfen verschlossen und 2 Minuten durchgeschüttelt. Danach stellt man das Gefäß aufrecht in ein Gestell, damit sich das ausgefällte Bariumsulfat bereits vor dem Zentrifugieren in der Kapillare sammelt. Die Zentrifugengläser werden dann in Schutzrohre gesteckt, in die Zentrifuge eingespannt und nach Verschließen des Deckels zentrifugiert. Die Dauer des Ausschleuderns soll 2–3 Minuten betragen. Nach dem Herausnehmen wird der Meniskus des ausgeschiedenen Bariumsulfats abgelesen. Die abgelesene Zahl wird mit einem Umrechnungsfaktor, der von der Größe und Form des Zentrifugengefäßes abhängig ist, multipliziert und ergibt den Gehalt an Schwefelsäure in Gramm pro Liter.

**d) Bestimmung des Eisens.** Grundlage: In einer Probe wird das Eisen unter Zusatz eines Oxydationsmittels mit Kalilauge als Hydroxyd gefällt, abfiltriert, geglüht und als $Fe_2O_3$ ausgewogen.

Ausführung: Genau 5 cm³ der Badlösung werden auf 300 cm³ mit Wasser verdünnt und mit einem Überschuß von Kalilauge alkalisch gemacht. Hierauf setzt man

5 $cm^3$ 30proz. Wasserstoffsuperoxyd zu und erhitzt zum Kochen. Nach Absitzen des Niederschlages wird filtriert und wiederholt ausgewaschen. Man löst den Niederschlag mit warmer Salzsäure vom Filter, kocht mit Salpetersäure auf und fällt ein zweites Mal unter Zusatz von Ammonchlorid und Ammoniak, filtriert, glüht und wägt als $Fe_2O_3$.

Ausrechnung: Die Auswaage in Gramm, multipliziert mit dem Faktor 139,8, ergibt den Gehalt des Bades an Eisen in Gramm pro Liter.

Beispiel: 0,0715 (Gramm $Fe_2O_3$ Auswaage) · 139,8 = 10 g/l Fe.

## K. Verschiedene Bäder.

### 1. Aluminium- und Magnesiumoxydationsbäder.

Die für die Kontrolle dieser Bäder in Betracht kommenden Maßnahmen sind bei Besprechung der Oxydationsverfahren behandelt.

### 2. Entfettungsbäder.

In diesen Bädern interessieren hauptsächlich Cyanid, Ätznatron und Carbonat. Diese drei Bestandteile können nach den bei cyanidischen Bädern gegebenen Vorschriften ohne weitere Erläuterungen bestimmt werden.

### 3. Bleibäder.

Schnellbestimmungsmethoden für die Bestandteile der Bleibäder liegen zur Zeit noch nicht vor. Bei der geringen Verbreitung ist auch die Notwendigkeit der Entwicklung solcher Verfahren nicht gegeben. Im Falle des Auftretens von Schwierigkeiten oder bei intensiver Beanspruchung des Bades ist es deshalb ratsam, Proben an das Laboratorium der Lieferfirma zur Untersuchung und Richtigstellung zu senden.

### 4. Beizsäuren und ähnliche Flüssigkeiten.

Wegen der wechselnden Zusammensetzung dieser Lösungen ist es unmöglich, für ihre Analyse irgendwelche Richtlinien zu geben. Beabsichtigt man, derartige Lösungen im eigenen Betrieb zu kontrollieren, so lasse man sich von der Lieferfirma eine entsprechende Analysenvorschrift mitgeben.

## III. Schrifttumsübersicht.

Die im folgenden gegebene Zusammenstellung erhebt keinerlei Anspruch auf Vollständigkeit. Sie soll lediglich eine Auswahl von Büchern bringen, welche sich zum Lösen der auftauchenden analytischen Probleme in der Galvanotechnik gut bewährt haben, und gibt darüber hinaus einige in der Fachpresse erschienene Arbeiten an.

### 1. Allgemeine Analyse.

ALEXANDER CLASSEN: „Quantitative Analyse durch Elektrolyse", Berlin 1908, Julius Springer.

ALEXANDER CLASSEN: „Theorie und Praxis der Maßanalyse", Leipzig 1912, Akademische Verlagsgesellschaft mbH.

W. D. TREADWELL: „Elektroanalytische Methoden", Berlin 1915, Gebr. Bornträger.

F. P. TREADWELL: „Lehrbuch der analytischen Chemie", I. Band Qualitative Analyse, II. Band Quantitative Analyse, 11. Aufl., Leipzig und Wien 1923, Franz Deuticke.

ERICH MÜLLER: „Die elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse“, 4. Aufl., Dresden und Leipzig 1926, Theodor Steinkopff.

I. M. KOLTHOFF: „Die Maßanalyse“, Berlin 1928/30, Julius Springer.

E. MERCK: „Prüfung der chemischen Reagentien auf Reinheit“, 4. Aufl., Darmstadt 1931.

„Ausgewählte Methoden für Schiedsanalysen und kontradiktorisches Arbeiten bei der Untersuchung von Erzen, Metallen und sonstigen Hüttenprodukten“, Mitteilung des Chemikerfachausschusses der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute e. V., Berlin 1931, Selbstverlag.

FRITZ FEIGL: „Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen“, 2. Aufl., Leipzig 1935, Akademische Verlagsgesellschaft mbH.

PETER WULFF: „Anwendung physikalischer Analysenverfahren in der Chemie“, München 1936, Rudolph Müller & Steinicke.

ALFRED WOGRINZ: „Analytische Chemie der Edelmetalle“, Band XXXVI von „Die chemische Analyse“, hrsg. von WILHELM BÖTTGER, Stuttgart 1936, Ferdinand Enke.

E. BRENNECKE, K. FAJANS, H. FURMAN, R. LANG und H. STAMM: „Neuere maßanalytische Methoden“, Band XXXIII von „Die chemische Analyse“, hrsg. von WILHELM BÖTTGER, Stuttgart 1937, Ferdinand Enke.

H. BILTZ und W. BILTZ: „Ausführung quantitativer Analysen“, 2. Aufl., Leipzig 1937, S. Hirzel.

C. J. VAN NIEUWENBURG, W. BÖTTGER, F. FEIGL, A. S. KOMAROVSKY, N. STRAFFORD: „Tabellen der Reagenzien für anorganische Analyse“, Leipzig 1938, Akademische Verlagsgesellschaft mbH.

E. MERCK: „Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden für Nichteisenmetalle“, Darmstadt 1939.

F. W. KÜSTER — A. THIEL: „Logarithmische Rechentafeln für Chemiker“, 46.–50. Aufl. Berlin 1940, Walter de Gruyter & Co.

## 2. Untersuchung galvanischer Bäder.

F. REINBOTH: „Gehaltsbestimmung galvanischer Bäder“, Leipzig 1919, E. Steiger.

H. WAGNER: „Untersuchungsmethoden für die Vernicklungs- und Verchromungspraxis“, Leipzig 1933, Dr. M. Jänecke.

A. WOGRINZ: „Die Untersuchung und Richtigstellung galvanotechnischer Bäder und die Erprobung der galvanotechnischen Metallniederschläge“, Halle 1937, Martin Boerner.

E. B. SANIGAR: „The Titration of Potassium Cyanide and of Free Cyanide in Silver-Plating Solutions, by Means of Silver Nitrate“, Trans. Amer. electrochem. Soc. 58 (1930) S. 435/56.

S. FIELD: „The Control of Electrodepositing Solutions“, Metal Ind., Lond. 38 (1931) S. 435/6, 483/4, 627/30; 39 (1931) S. 61/2, 109/10, 229/30, 397/8, 491/2, 591/2; 40 (1932) S. 39/40, 131/2, 499/500; 41 (1932) S. 109/11; 42 (1933) S. 309/10, 547/8; 43 (1933) S. 13/4.

L. C. PAN: „Analysis of free Cyanide in Brass Plating Solutions“, Metal Ind., N. Y. 30 (1932) S. 402/4, 438/9.

E. RAUB und Mitarbeiter: „Die Untersuchung und Überwachung von Nickelbädern und die Analyse von Nickelbadsalzen“, Mitt. Forsch.-Inst. Schwäb.-Gmünd 9 (1935/6) S. 61/9, 77/85.

H. H. WILLARD und R. SCHNEIDEWIND: „The Determination of Sulfate in Chromic Acid and in Chromium Plating Baths“, Trans. Amer. electrochem. Soc. 56 (1929) S. 333/49.

L. E. STOUT und A. W. PETCHAFT: „A Turbimetric Method for the Determination of the Sulfate Content of Chromium Plating Baths", Trans. Amer. electrochem. Soc. 56 (1929) S. 351/62.

W. BLUM: „The Definition and Determination of „Free Cyanide" in Electroplating Solutions", Trans. electrochem. Soc. 60 (1931) S. 143/51; Metal Ind., N. Y. 29 (1931) S. 484/5.

W. B. STODDARD: „Determination of Tartrates in Cyanide Copper Solutions", Metal Ind., N. Y. 37 (1939) S. 580/1.

R. WEINER und S. SCHMIDT: „Die potentiometrische Analyse galvanischer Silberbäder", Z. Elektrochem. 46 (1940) S. 249/52.

E. RAUB und J. PETERS: „Die Bestimmung des Cyanidgehaltes von galvanischen Bädern", Mitt. Forsch.-Inst. Schwäb.-Gmünd (1941) März, S. 1/20.

# 2. Prüfung metallischer und nichtmetallischer Schutzschichten.

## I. Einleitung.

Die metallischen Niederschläge und auf der anderen Seite die nichtmetallischen Oberflächenüberzüge werden aufgebracht

1. zum Schutze des Unterlagsmetalles gegen korrodierende Einflüsse,
2. zur Erzielung eines ansprechenden Aussehens,
3. zur Erzielung bestimmter Oberflächeneigenschaften, wie Härte, Verschleißwiderstand, Reflexionsvermögen.

Die Notwendigkeit der Anwendung wirtschaftlicher Arbeitsmethoden zwecks Einschränkung der Gestehungskosten und der Wahl geeigneter Niederschlagsformen ließ das Bedürfnis zur Prüfung der erzeugten Oberflächen-Schutzschichten stetig wachsen. Diese Prüfungen sollten sich erstrecken sowohl auf die betriebsmäßige Überwachung von Gleichmäßigkeit und Güte der fertiggestellten Waren als auch auf die forschungsmäßige Ermittlung der chemischen und mechanischen Eigenschaften der Überzüge unter gleichzeitiger Festlegung bestimmter Herstellungsbedingungen.

Die Gestehungskosten für die Aufbringung dieser Oberflächen-Schutzüberzüge sind eng verknüpft mit der Art des gewählten Herstellungsverfahrens und der Stärke der betreffenden Überzüge. Für die industrielle Ausnutzung der einzelnen Verfahren ist die Wirtschaftlichkeit der Arbeitsmethoden und die Gleichmäßigkeit und Güte der aufgebrachten Oberflächen-Schutzschichten von größter Bedeutung, in vielen Fällen sogar ausschlaggebend für die Anwendungsmöglichkeit überhaupt. Hieraus ergab sich neben der Notwendigkeit der Überwachung der zur Oberflächenbearbeitung dienenden galvanischen Bäder zwangsläufig eine solche zur Kontrolle der Güte und Wirksamkeit der erzielten Schutzüberzüge, teils vor und teils nach der gegebenenfalls nachfolgenden Oberflächenbearbeitung durch Polieren, Bürsten und ähnliche Arbeitsgänge.

Die Erfüllung gewisser Anforderungen im späteren praktischen Gebrauch der Gegenstände hängt in erheblichem Maße von bestimmten Eigenschaften der Schutzschichten ab, wie z. B. Mindestschichtstärke, Einheitlichkeit der Schichtdicke und Härte. Die Prüfmethoden sind leider bis heute noch nicht alle „genormt", so daß zum Teil nur eine Schilderung der Prinzipien möglich ist, nach denen sie sich durchführen lassen. Hervorzuheben ist ferner, daß sich nicht jede der nachfolgend

beschriebenen Prüfmethoden für alle Arten von Metallüberzügen oder oxydischen Schutzschichten ausnutzen läßt[1]).

Die in der Praxis üblichen Prüfmethoden lassen sich in fünf Hauptgruppen unterteilen:

1. Schichtstärkeermittlung,
2. Porositätsbestimmung,
3. Chemische Prüfung der Schutzschichten,
4. Optische Prüfung der Oberflächenbeschaffenheit,
5. Mechanische Prüfung der Niederschlagseignung.

Sogenannte Schnellproben oder Betriebskontrollmethoden sollen dabei nicht von den nur laboratoriumsmäßig ausführbaren Prüfverfahren getrennt werden. Es ist verständlich, daß die Betriebskontrollen sich auf die Ermittlung von Schichteigenschaften erstrecken, die aus den Ergebnissen der Laboratoriumsversuche erkannt und für die Gebrauchsprüfungen festgelegt wurden. Infolgedessen werden diese Betriebskontrollproben in den meisten Fällen auch nur an einzelnen aus der Fabrikationsserie herausgegriffenen Teilen durchgeführt, soweit sich bestimmte Eigenschaften, wie z. B. Porenfreiheit oder Glätte der Schichten, nicht schon rein äußerlich erkennen lassen. Die Prüfmethoden sollen schließlich auch den Abnehmer in die Lage versetzen, sich selbst von der Güte der Bearbeitung zu überzeugen oder Bearbeitungsvorschriften zur Anpassung an vorgelegte Muster zu geben.

## II. Schichtstärke-Ermittlung.

### 1. Bedeutung der Schichtstärke-Bestimmung.

Im allgemeinen wird ein jedes Abwehrmittel gegen äußere Angriffe um so besseren Schutz verleihen, je stärker es ist. Die elektrolytisch hergestellten metallischen Schutzschichten gleichen hierin vollkommen den Schutzüberzügen nichtmetallischen Charakters, sei es in ihrem Verhalten gegen die Beanspruchung durch korrodierende Agenzien oder die Atmosphäre, sei es gegen mechanische Abnutzung. Eine gewisse Garantie für die Haltbarkeit in der praktischen Anwendung der betreffenden Gegenstände kann daher nur geboten werden, wenn die Schutzschichten eine bestimmte, von vornherein festgelegte Dicke besitzen. In besonderem Maße gilt dies für Silber- und Goldwaren, die im Preis wesentlich höher stehen. Bei diesen ist es handelsüblich, daß man die auf galvanischem Wege niedergeschlagenen Edelmetallschichten durch Gütezeichen charakterisiert. Bei Besteckteilen unterscheidet man z. B. Silberauflagen von 30, 60, 90 und 100 g pro Dutzend Löffel und Gabeln. Diese Versilberungen werden als *Gewichtsversilberungen gehandhabt*, d. h. man schaltet bei der Abscheidung in den Stromkreis sogenannte Amperestunden- oder Silbergewichtszähler ein[2]).

Entsprechende Qualitätsvernickelungen oder dergleichen werden bei hochwertigen Auto- oder Fahrradteilen erwartet. Preisunterbietungen gehen bekanntlich sehr oft auf Kosten der Qualität. Um so größer ist die Bedeutung der Schichtstärkekontrolle für den Betriebsleiter, der den Abnehmern für die Qualität seiner Erzeugnisse zu bürgen hat. Selbst aus den Aufzeichnungen von Registrierinstrumenten, wie sie beispielsweise zur Kontrolle der pro Badcharge aufgewendeten Strommenge eingesetzt werden. können nur selten zugleich auch Rückschlüsse auf die Gleichmäßigkeit der Schichtstärke auf den einzelnen Werkstücken oder den verschiedenen Oberflächenzonen desselben Gegenstandes ge-

[1]) A. Kutzelnigg: *Korrosion u. Metallsch.* 13 (1937) S. 221/41.

[2]) Siehe S. 831.

zogen werden. Es ist insbesondere zu bedenken, daß die Schutzfähigkeit im allgemeinen nicht nur proportional zur Schichtstärke steigt oder fällt, sondern daß sie dabei auch noch von weiteren Faktoren, wie z. B. der Porosität, beeinflußt wird, die meistens mit zunehmender Schichtdicke sinkt. Die die Schichtstärke bestimmenden Faktoren: Einhängezeit, Stromdichte, Stromausbeute und Streufähigkeit wurden bereits beschrieben. Die nachfolgenden Kapitel werden nun eine Reihe von Methoden schildern, nach denen teils laboratoriumsmäßig für Forschungszwecke, teils betriebsmäßig die Schichtstärke ermittelt werden kann. Sie sind in den Grundzügen zu trennen in mechanische, optische und chemische Arbeitsweisen.

### 2. Schichtstärkebestimmung durch Ausmessen.

Eine einfache Methode besteht darin, daß man z. B. Bleche von bekannter Walzstärke vor und nach der Galvanisierung mit einer Präzisionsmikrometerschraube mißt. Die Dickenzunahme ist dann gleich der Summe der Niederschlagsstärken auf der Vorder- und Rückseite des Bleches. Sie gibt allerdings keinen Aufschluß über eventuelle Unterschiede zwischen den beiden Niederschlagsstärken und die gleichmäßig streuende Wirkung des Bades. Ferner ist die Methode auch nur dann anwendbar, wenn wir es mit verhältnismäßig starken Schichten zu tun haben. Der Zeiss-Optimeter (Abb. 572) mit seiner hohen Empfindlichkeit leistet hierbei gute Dienste, auch wenn man genau zylindrisch geschliffene Dorne oder Walzen auf die Zunahme des Durchmessers zu messen hat. Bei der Walzengalvanisierung benutzt man sehr oft den Umfang bzw. seine Zunahme zur Errechnung der Stärke des niedergeschlagenen Metalls. Etwa $^1/_6$ der Umfangzunahme in mm = Niederschlagsstärke in mm[1]).

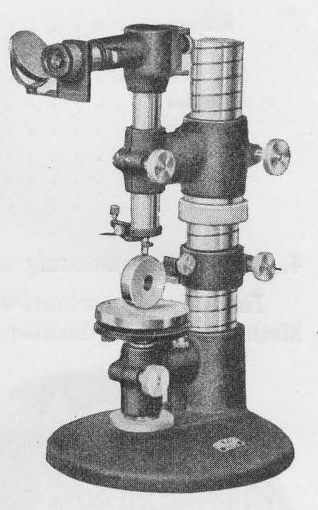


Abb. 572.

Bei Gegenständen ungleichmäßiger Dimensionen hilft man sich durch gleichzeitiges Einhängen zuvor präparierter, d. h. mit einer geeigneten Trennschicht versehener Probekathoden, auf denen das Metall unter nahezu gleichen Bedingungen abgeschieden wird. Nach beendigter Galvanisierung kann nun von diesen Hilfskathoden der galvanische Niederschlag abgelöst und mit Hilfe des Mikrometers auf seine Stärke gemessen werden.

### 3. Berechnung der Schichtstärke aus der Gewichtszunahme.

Diese Methode ist wohl die für den Praktiker am einfachsten durchführbare, jedoch nur bei kleineren Gegenständen anwendbar, die noch auf einer Präzisionswaage gewogen werden können. Bei Besteckteilen muß das niedergeschlagene Silbergewicht, wie erwähnt, auf 1 bzw. 2 Dutzend Einzelteilen vorhanden sein, weshalb man hier auch stets diese Stückzahl gleichzeitig vor und nach der Versilberung auswiegt. In gleicher Weise läßt sich beispielsweise auch eine Zink- oder Zinnauflage auf kleinen Massenteilen überprüfen, bei denen die Oberfläche nicht genau zu errechnen ist.

---

[1]) Ein elektrisch anzeigendes Gerät für Serienmessungen wurde unter dem Namen „Eltas-Lehre" von der Prüf-Union G. m. b. H., Berlin SO 36, herausgebracht.

Bei der Vergoldung ist die Angabe des Feingoldgewichtes pro 1 kg Ware gebräuchlich. Die Zahl 20/1000 besagt, daß auf 1 kg Ketten beispielsweise 20 g Feingold galvanisch aufgetragen worden sind.

Die Berechnung der Schichtstärke aus der Gewichtszunahme auf Teilen mit genau festzustellender Oberfläche ist sehr einfach, sobald man das spezifische Gewicht des betreffenden Metalles kennt. Die gegenseitigen Beziehungen werden durch folgende Formel erfaßt:

$$\text{Stärke des Niederschlages in mm} = \frac{\text{Gewichtszunahme in Gramm}}{\text{Oberfläche (in dm}^2) \times \text{spez. Gewicht} \times 10}.$$

Einer Gewichtszunahme von 1 g Metall pro dm² Oberfläche (einseitig) entsprechen folgende Niederschlagsstärken:

| Metall | Spezifisches Gewicht | Stärke des Niederschlages in mm |
|---|---|---|
| Silber | 10,5 | 0,0095 |
| Gold | 19,5 | 0,0051 |
| Nickel | 8,8 | 0,0114 |
| Kupfer | 8,9 | 0,0112 |
| Cadmium | 8,6 | 0,0116 |
| Zink | 7,0 | 0,0143 |
| Chrom | 6,5 | 0,0154 |
| Zinn | 7,3 | 0,0137 |

## 4. Schichtstärkemessung am mikroskopischen Querschliff.

Im vorigen Abschnitt wurde schon darauf hingewiesen, daß die dort aufgezählten Methoden nichts darüber aussagen, ob die Schichtstärken auf der Vorder- und Rückseite gleich sind; zum Teil gaben sie auch nur das Gesamtniederschlagsgewicht pro Gegenstand an. Aus dem Abschnitt über die Streufähigkeit der galvanischen Bäder ist bekannt, daß infolge der vielfach auftretenden Unterschiedlichkeit der Stromliniendichte die Abscheidung der Metalle nur in den seltensten Fällen gleichmäßig verteilt über den ganzen Gegenstand stattfindet. Die größte Streufähigkeit und damit die gleichmäßigste Niederschlagsverteilung finden wir in den cyanidischen Bädern mit niedrigem Cyanidgehalt und beim Arbeiten mit kleinen Stromdichten.

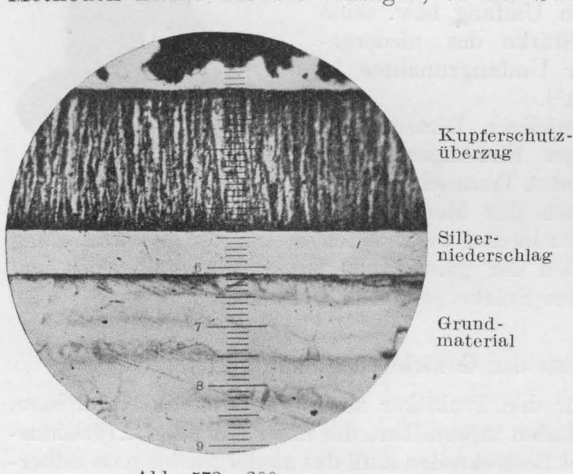


Abb. 573. 200 ×.

Die auftretenden Unterschiede in der Niederschlagsstärke auf ein und demselben Gegenstand lassen sich auf exaktem Wege nur unter dem Metallmikroskop mit einem Okularmikrometer ausmessen. Zu diesem Zwecke muß der Niederschlag quer zu seiner Flächenausdehnung geschnitten werden (Abb. 573). Da die galvanischen Niederschläge im allgemeinen nur wenige hundertstel Millimeter stark sind, ist hierzu eine beträchtliche Vergrößerung notwendig. Infolge der Empfindlichkeit

der Brennpunkteinstellung müssen die zu messenden Partien, also insbesondere die Randzonen, sehr fein angeschliffen werden und genau rechtwinklig zur optischen Achse liegen. Denkt man sich nun noch einen Längsschnitt zur Meßebene, so ergibt sich aus Abb. 574, daß die Stärke $a$ bzw. $a_1$ des Niederschlages nur dann genau gemessen werden kann, wenn die Schliff-Fläche $AB$ vollkommen eben ist und nicht etwa an der Außenkante im Sinne der Abb. 574, I eine Abrundung erfahren hat.

Zur Sicherung der außen liegenden Schnittkanten wird deshalb der anzuschleifende Gegenstand oder ein Abschnitt desselben entweder zuvor mit einem starken Kupferniederschlag (1–2 mm) versehen, so daß der Gegenstand im Längsschnitt die Schichtung laut Abb. 574, II erhält, oder man gießt den Gegenstand, gegebenenfalls auch wieder nach vorheriger Verkupferung oder Vernicklung, in eine harte, leicht schmelzende Legierung ein. Eine solche Schutzgalvanisierung (0,01–0,03 mm) ist stets angebracht, weil die meisten Niederschläge dazu neigen, sich mit dem schmelzflüssigen Eingußmetall zu legieren. Andere Eingußmassen, wie Kitte oder Zemente, sind in den meisten Fällen hierzu ungeeignet, da sie beim Polieren nicht genügend Widerstand geben und sich herausarbeiten.

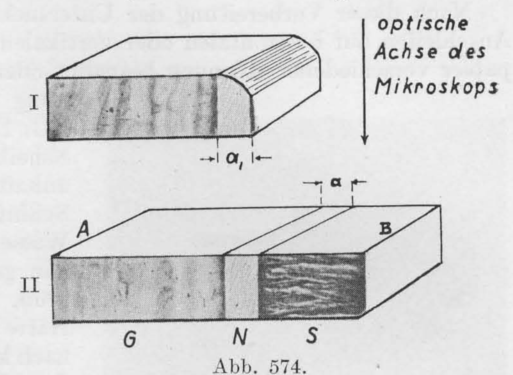



Abb. 574.
$G$ = Grundmetall. $N$ = galvanischer Niederschlag. $S$ = Schutzniederschlag oder Eingußmetall.

Zum Zwecke des Eingießens wird der betreffende Abschnitt mit der zu messenden Fläche nach unten in einen Messing- oder Aluminiumring (etwa 30 mm Durchmesser, 15 mm hoch) auf einer glatten Unterlage aufgestellt, von oben festgeklemmt und dann das zum Schmelzen gebrachte Eingußmetall[1]) darumgegossen. Der zu untersuchende Gegenstand erhält vor dem Eingießen noch einige Einkerbungen, damit er nicht aus der Einbettung herausgleiten kann, sofern eine innige Bindung nicht stattfindet. Beim Eingießen muß darauf geachtet werden, daß Oxyde auf dem geschmolzenen Metall zurückgehalten werden. Desgleichen ist auch jede unnötige Überhitzung zu vermeiden, andernfalls die Niederschläge in der Struktur verändert werden oder gar bei mehrschichtigen Niederschlägen ein Ineinanderdiffundieren und Legierungsbildung (Abb. 575) eintritt. Nach Erkalten des Eingusses befeilt man die untere Gußstückfläche bis zur völligen Freilegung des Querschnittes des zu untersuchenden Gegenstandes. Bei größeren Abtragungen leistet ein vorsichtiges Abdrehen auch gute Dienste.

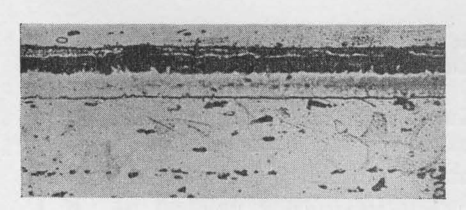


Abb. 575. Legierungsbildung bei Kupferniederschlägen auf Zink nach starker Erhitzung. 500 ×.

Bei Blechproben ist dieses Eingießen nicht in allen Fällen notwendig. Insbesondere bei Serienuntersuchungen kann man rascher durch folgende Methode zum Ziel gelangen: Die betreffenden Blechabschnitte, die allerdings keinen Grat vom Schnei-

[1]) Die leichtschmelzenden Legierungen von Wood und Rose werden dort bevorzugt, wo starke Erhitzungen der Probe nachteilig sind. In den übrigen Fällen benutzt man Legierungen aus Kupfer, Zinn und Antimon, die beim Polieren geringere Neigung zum Schmieren zeigen.

den tragen dürfen, werden nach Zwischenlegen von je einem gleich breiten Streifen weichgeglühten Messing- oder Aluminiumbleches zwischen zwei starken Messingbacken mit Hilfe kräftiger Stahlschrauben eingeklemmt (Abb. 576). Die weichen Metallzwischenlagen pressen sich hierbei dicht an die Blechflächen an, so daß beim Anschleifen kaum ein Spalt zu erkennen ist. Das Befeilen wird in gleich vorsichtiger Weise vorgenommen.

Nach dieser Vorbereitung der Untersuchungsobjekte folgt nun das eigentliche Anschleifen auf horizontalen oder vertikalen, planen Scheiben, die mit Schmirgelpapier verschiedener Körnung bespannt oder beleimt sind. Man beginnt mit Körnung Nr. 2, dann folgen die Körnungen 1, 1G, 1M, F, 0, 00, 000, 0000. Zwischen jedem Scheibenwechsel ist der Schliff gut von dem anhaftenden Schleifstaub zu befreien. Zum Schluß folgt ein Polieren auf einer mit Wasser benetzten Filz- oder Tuchscheibe mit fein geschlämmten Materialien wie Poliergrün, Tonerde oder Magnesia, je nach der Härte des zu untersuchenden Objektes. Hiernach kann nun die Niederschlagsstärke unter dem Mikroskop ausgemessen werden. Der Niederschlag erscheint dabei stets bandförmig. In verschiedenen Fällen ist er durch die unterschiedliche Farbe der aneinander angrenzenden Metalle zu erkennen. Ebenso deutlich heben sich Oxydschichten auf Aluminium oder Magnesium ab. In anderen Fällen muß zuvor ein vorsichtiges Anätzen[1]) der Schlifffläche erfolgen. Die Metalle werden bekanntlich von Säuren oder anderen Ätzlösungen verschieden stark und schnell angeätzt, zum Teil auch nur das unedlere Metall. Hierdurch ist es möglich, das eine Metall vom anderen abzuheben und die Grenzlinien klar zu erkennen.

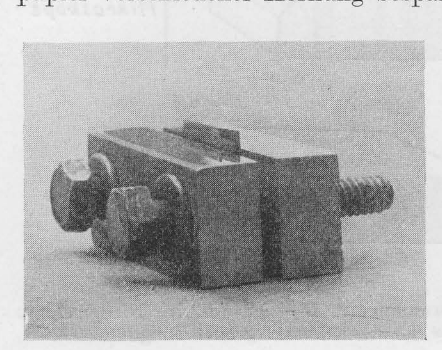


Abb. 576.

Einige Beispiele:

Eisen vernickelt: Ätzlösung alkoholische Salpetersäure. Das Eisen wird angeätzt, das unveränderte Nickel erscheint als weißes Band.

Eisen-Kupfer-Nickel:

1. Ätzen mit alkoholischer Salpetersäure, Kupfer und Nickel bleiben unverändert.
2. Ätzen mit Ammoniak, Kupfer wird angeätzt und vom Nickel getrennt.

In der Literatur finden sich noch einige andere Anschleifmethoden, nach denen die Niederschlagsstärke-Ermittlung ohne Werkstoffzerstörung möglich ist. F. C. Mesle[2]) zeigte einen Weg zur Bestimmung der Schichtdicke durch Abtragung des Niederschlages bei planen Flächen mit Hilfe einer Schleifscheibe von bekanntem Durchmesser oder bei gebogenen Flächen mit einer Schlichtfeile oder einer planen Schmirgelscheibe feiner Körnung. Abb. 577/9 orientieren über das Prinzip dieser Bestimmungsmethode. In beiden Fällen entspricht die Dicke $D$ des Niederschlages etwa dem Wert $B = \frac{B^2}{8\,R}$, wenn $B$ die ausgemessene Breite des Anschliffes und $R$ der Radius der Schleifscheibe oder der Krümmungsradius der galvanisierten Fläche ist. Die Anschlifffläche wird im Falle der Ausführung nach Abb. 577 bei planen Blechen rechteckige Form aufweisen, bei Messungen an gekrümmten Werkstückoberflächen nach Abb. 578 und 579 entweder elliptische oder kreisförmige Gestalt besitzen. Die Breite $B$ muß in diesem Falle selbstverständlich in der gleichen

[1]) Ätzlösungen siehe J. Czochralski: Metallkunde (SV.).
[2]) Metal Ind., N. Y. 33 (1935) S. 283/9; Nickel-Ber. 7 (1937) S. 102.

Schnittebene (senkrecht zum Anschliff) gemessen werden, in der der Krümmungsradius ermittelt wurde. Geeignete Meßinstrumente zur Ermittlung des letzteren sind bekannt. Die genaue Berechnungsformel ergibt sich, sofern der Niederschlag nur gerade bis zum Grundmaterial abgetragen wird, wie folgt:

$$D = R - E;\; E = \sqrt{R^2 - \left(\frac{B}{2}\right)^2},$$

$$D = R - \sqrt{R^2 - \left(\frac{B}{2}\right)^2}.$$

oder

$$R - D = \sqrt{R^2 - \frac{B^2}{4}},$$

$$R^2 + D^2 - 2\,\mathrm{RD} = R^2 - \frac{B^2}{4}, \qquad (51)$$

$$2RD - D^2 = \frac{B^2}{4}.$$



Abb. 577.



Abb. 578.



Abb. 579.

Der Wert $D^2$ ist bei Niederschlägen von 0,005–0,03 mm Stärke weniger als 0,001, kann daher in der Praxis vernachlässigt werden, so daß sich jetzt ergibt

$$2RD \cong \frac{B^2}{4} \quad \text{oder} \quad D \cong \frac{B^2}{8R}. \qquad (51\,\mathrm{a})$$

Bei harten Niederschlägen soll die Meßgenauigkeit etwa $\pm 5\%$, bei weicheren Metallen, wie Kupfer oder Messing, $\pm 11\%$ sein. Für Schichtstärken unter 0,005 mm eignet sich dieses Verfahren jedoch nicht mehr. Da bei diesem Anschleifen schwierig der Augenblick des ersten Freilegens des Unterlagsmetalles festzustellen ist, läßt sich im Falle des Anschleifens gebogener Flächen auch folgende Formel zur Errechnung der Niederschlagsstärke verwenden. Maßgebend sind hierbei Abb. 579 und folgende Berechnung:

$$D = R - C,$$

$$E = C^2 - \left(\frac{A}{2}\right)^2 = R^2 - \left(\frac{B}{2}\right)^2,$$

$$C^2 = R^2 + \left(\frac{A}{2}\right)^2 - \left(\frac{B}{2}\right)^2,$$

$$D = R - \sqrt{R^2 + \left(\frac{A}{2}\right)^2 - \left(\frac{B}{2}\right)^2}$$

$$D = R - \tfrac{1}{2}\sqrt{4R^2 + A^2 - B^2}.$$

Verfährt man nun in gleicher Weise wie oben, so ergibt sich:

$$R - D = \sqrt{R^2 + \left(\frac{A}{2}\right)^2 - \left(\frac{B}{2}\right)^2},$$
$$R^2 + D^2 - 2RD = R^2 + \left(\frac{A}{2}\right)^2 - \left(\frac{B}{2}\right)^2 \qquad (52)$$

und bei Außerachtlassen des Wertes für $D^2$ bei Schichtstärken unter 0,03 mm

$$2RD = \left(\frac{B}{2}\right)^2 - \left(\frac{A}{2}\right)^2 = \frac{B^2 - A^2}{4}$$
$$D = \frac{B^2 - A^2}{8R}. \qquad (52a)$$

**5. Schichtstärkekontrolle auf elektrischem oder magnetischem Wege.**

Die Anwendung dieser beiden Prüfmethoden setzt im Grundprinzip verschiedenartige elektrische oder magnetische Eigenschaften zwischen der aufgebrachten Schutzschicht und dem Grundmaterial voraus. Diese Prüfmethoden sind zum Teil erst in den letzten Jahren entwickelt worden, sollen jedoch trotz ihrer verhältnismäßig eingeschränkten Anwendbarkeit der Vollständigkeit halber mit erwähnt werden.

C. E. Richards[1]) schlug eine Schichtstärke-Bestimmungsmethode auf magnetischem Wege vor. Seine Versuche erstreckten sich allerdings zunächst nur auf nichtmagnetische Überzüge, z. B. solche aus Zink und Cadmium, auf magnetischem Grundmetall, z. B. Eisen, oder auf magnetische Überzüge, z. B. Nickel, auf nichtmagnetischen Unterlagen, z. B. Messing. Mit dem gleichen Problem befaßten sich E. Schweitzer und S. Kiesskalt[2]). Die Schwierigkeiten dieser Dickenmessungen liegen darin, daß zumeist nur eine Oberfläche der zu messenden Schicht unmittelbar zugängig ist. In der Praxis werden nur selten Bleche zu untersuchen sein, bei denen ein Umfassen von beiden Seiten möglich ist. Die Firma Hartmann & Braun A.-G., Frankfurt a. M., brachte ein betriebsfertiges Gerät heraus, das an jeden Steckkontakt für das Lichtwechselstromnetz angeschlossen werden kann[3]). Nach den Ausführungen von Schweitzer und Kiesskalt besteht die Meßweise grundsätzlich darin, daß die zu messende Schicht als Schlitz in einen durch Wechselstrom erregten magnetischen Kreis geschaltet und die Änderung der Selbstinduktivität der Erregerspule in Abhängigkeit von der Schlitzbreite bestimmt wird. Die Anwendung des Verfahrens setzt daher unter allen Umständen einen magnetischen Werkstoff als Untergrund voraus, ist also praktisch auf das allerdings am häufigsten vorkommende Eisen und auch Nickel beschränkt. Nichtmetallische Schichten oder Folien können daher nur dann gemessen werden, wenn sie auf Eisen oder Nickel aufgebracht wurden.

In Abb. 580 ist $R$ ein Toroid mit der Spule $S$ und einem Schlitz von der Breite $L$. Liegt die Spule $S$ an konstanter Wechselspannung, so ändert sich der in ihr fließende Strom mit der Änderung der Schlitzbreite $L$. Die mit dem Amperemeter gemessene Stromstärke ist daher ein Maß für diese Schlitzbreite. Die nur zur Veranschaulichung des Prinzips in Abb. 580 skizzierte Anordnung ist hier nicht ohne weiteres anwendbar, da die zu messende Schicht für den Dickenmesser ja nur einseitig zugänglich ist.

[1]) J. Electrodepositors' techn. Soc. 14 (1937/8) S. 101/7.
[2]) Werkstoffe u. Korros. 8 (1933) S. 33/4.
[3]) DRP. 580944 vom 3. 1. 1932.

Abb. 581 zeigt die theoretische Anordnung für ebene Flächen. Der magnetische Kreis wird durch einen Hufeisenmagnet und die Niederschlagsprobe in der Art gebildet, daß die zu untersuchende unmagnetische Schicht den magnetischen Kreis zweimal schlitzt.

Die Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft A.-G. (A E G)[1]) entwickelte gleichfalls eine Schichtlehre zur Bestimmung der Dicke nichtmagnetischer Schichten. Der Apparat arbeitet nach dem induktiven Verfahren. Wird der „Meßkopf" (Abb. 582), in dem sich eine Induktionsspule befindet, einem ferromagnetischen Werk-

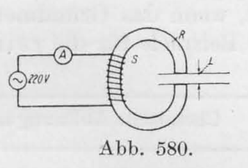


Abb. 580.

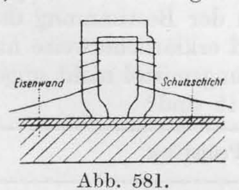
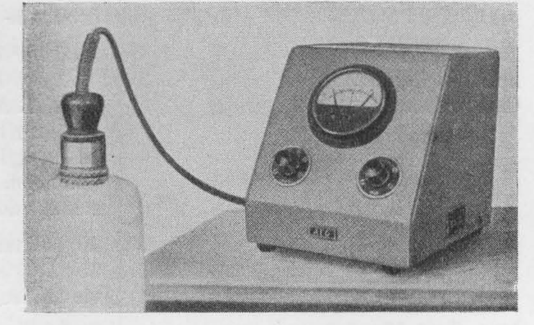


Abb. 581.

stoff genähert, so wird der Eisenschluß der Spule durch dieses Werkstück verbessert, die Selbstinduktion nimmt zu. Trägt nun der genannte Werkstoff noch eine nichtmagnetische Schicht, so ist durch deren Dicke der Abstand Meßkopf–Eisen und damit die Selbstinduktion der Spule gegeben, die in dem einen Zweig einer Wechselstrombrücke liegt. Die durch die Veränderung ihres Scheinwiderstandes hervorgerufene Brückenverstimmung wird an einem Instrument als „Schichtdicke" abgelesen. Handelt es sich um die Messung von Schichten ohne magnetische Träger, so dient ein beliebiger ferromagnetischer Körper als Unterlage.


Abb. 582.

Eine rein elektrische Meßmethode benutzte man zur Schichtstärkeprüfung bei nichtmetallischen Schutzschichten, z. B. den elektrolytisch oder chemisch erzeugten Oxydschichten auf Leichtmetallen oder auch auf Eisen. Es wurde ermittelt, daß die Durchschlagsfestigkeit der Oxydschichten auf Aluminium z. B. fast proportional mit der Schichtstärke zunimmt. Verbindet man daher den einen Pol eines Transformators mit dem Leichtmetall und setzt den anderen Pol der Prüfelektrode auf die Schicht, so kann bei Steigerung der angelegten Spannung die im Augenblick des Stromdurchschlags abgelesene Volt-Zahl auf Grund von Eichwerten als Maß für die Schichtdicke angesehen werden. Die Prüfelektrode kann man auch zweipolig ausbilden. In diesem Fall müßte also die Schicht an beiden Elektroden durchschlagen werden, wodurch man dann Durchschlagsspannungen erhält, die sich auf die doppelte Schichtstärke beziehen[2]).

**6. Schichtstärkebestimmung durch chemische Ablösemethoden.**

**a) Ablösen des Niederschlages und Differenzwägung oder Messung.** Diese Methode ist vor allem dort von Bedeutung, wo es sich darum handelt, fertige Gegenstände möglichst ohne Zerstörung des Grundmetalles auf die Menge des aufgebrachten

[1]) U: Industrieblatt 45 (1940) S. 630.

[2]) Vgl. Isolationsfähigkeit von Aluminiumoxydschichten S. 1021.

Niederschlages zu kontrollieren. Das Prüfstück wird vor und nach der Ablösung des Metallüberzuges gewogen. Da dünne Niederschläge auf 1 $dm^2$ Fläche bei 0,01 mm Stärke fast stets weniger als 1 g wiegen, können nur sehr empfindliche Waagen hierzu benutzt werden. Sofern man Probestücke genau auszumessender Dimensionen herausschneiden kann, ist aus der gefundenen Niederschlagsmenge in Gramm pro Flächeneinheit leicht auch die Stärke zu errechnen. In allen anderen Fällen wird man sich mit der Ermittlung der Grammauflage pro Gegenstand oder der Messung der Stärkeabnahme begnügen.

Die Arten der Bestimmung des Niederschlagsgewichtes oder der Stärke durch Ablösung sind erklärlicherweise nur dann exakt, wenn das Grundmetall durch das benutzte Lösungsmittel nicht angegriffen wird. Beispiele für die rein chemische Ablösbarkeit sind:

| Prüfstück | Chemische Ablösung in |
|---|---|
| Chrom auf Nickel, Kupfer, Alpaka . . | 1 Vol.-Teil Salzsäure + 1 Vol.-Teil Wasser (Das Ende der Ablösung ist am Aufhören der Wasserstoffentwicklung zu erkennen.) |
| Silber auf Alpaka . . . . . . . . . | 1000 $cm^3$ Schwefelsäure konz.<br>40 $cm^3$ Salpetersäure konz.<br>(evtl. mit leichtem Anwärmen im Sandbad) |
| Zinn auf Messing<br>Zink auf Stahl<br>Cadmium auf Stahl . . . . . . . . | 1000 $cm^3$ Salzsäure konz. +<br>1,0 g Antimontrioxyd<br>(nach J. A. AUPPERLE[1]) oder<br>20–100 g/l Schwefelsäure +<br>2–5 g/l Arsenik (nach O. BAUER[2]))<br>(Das sich auf dem Eisen abscheidende As oder Sb schützt das Eisen vor der Auflösung.) |
| Kupfer auf Stahl . . . . . . . . . | 10 g/l Ätznatron +<br>10 g/l Cyankali +<br>einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd |
| Nickel auf Aluminium . . . . . . . | Auflösen des Aluminiums in 10- bis 20proz. Ätznatronlösung |
| Aluminiumoxyd auf Aluminium und Aluminiumlegierungen . . . . . . | 1. konz. Schwefelsäure + 3 g/l Antimonchlorid heiß. Sobald das Aluminium freigelegt ist, scheidet sich schwarzes Antimon ab.<br>2. Natriumzinkatlösung; Endpunkt wird durch graue Zinkabscheidung auf dem Aluminium angezeigt.<br>3. Chromsäure-Phosphorsäure-Gemisch |
| Magnesiumoxyd auf Magnesiumlegierungen . . . . . . . . . . . . . | 20proz. Chromsäure-Lösung |

Bei den letztgenannten oxydierten Leichtmetallen läßt sich die Bestimmung der Schichtstärke über die Gewichtsabnahme nicht exakt genug durchführen, weil das spezifische Gewicht der Oxydschichten in erheblichem Maße von den Herstellungsbedingungen abhängt.

Wo die chemische Abtragung des Überzuges zu langsam vonstatten geht oder das Grundmetall dabei angegriffen wird, konnte man verschiedentlich die Ablösung auf anodischem Wege durchführen.

[1]) Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 15 (1915) II S. 119/23; Iron Age 96. S. 132; nach H. S. RAWDON: Protective metallic coatings (SV.) S. 223/4, 262.

[2]) Mitt. Kgl. Mat.-Prüf. Amt. 32 (1914) S. 448/74.

Beispiele.

| Prüfstück | Anodische Ablösung in |
|---|---|
| Chrom auf Stahl | Ätznatronlösung (10proz.) |
| Blei auf Stahl | Ätznatronlösung (10proz.) |
| Zinn auf Stahl | Ätznatronlösung (10proz.) |
| Kupfer auf Stahl | Cyankalilösung (10proz.) |
| Messing und Silber auf Stahl | Cyankalilösung (10proz.) |
| Zink auf Stahl | Cyankalilösung (10proz.) |
| Cadmium auf Stahl | Cyankalilösung (10proz.) |

Sobald ein Angriff auf das Grundmaterial erfolgt und auch die vorstehende Methode versagt, Überzug und Grundmetall also in dem gleichen Elektrolyten anodisch löslich sind, muß die Menge des galvanischen Niederschlages in der Ablösungsflüssigkeit, eventuell auch nur in einem genau abgemessenen Teil derselben, auf analytischem Wege bestimmt werden, z. B. nach Ablösen der Nickelniederschläge von Stahl.

**b) Ablösen des Niederschlages und Auffangen des entwickelten Wasserstoffes.** Diese von A. S. CUSHMAN[1]) und W. H. WALKER[2]) vorgeschlagene Methode läßt sich vorteilhaft dort anwenden, wo die Metallüberzüge, z. B. in verdünnten Säuren, wesentlich leichter löslich sind als das Grundmetall und daher der Endpunkt der Ablösung des Schutzüberzuges am Aufhören der Gasentwicklung bzw. am plötzlichen Nachlassen zu erkennen ist. Empfindliche Waagen, wie zur Durchführung der Bestimmung nach a, sind nicht erforderlich. Der sich bei der Auflösung des Zinks nach der Formel $Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$ entwickelnde, in Gasbläschen aufsteigende Wasserstoff wird in einem graduierten Eudiometerrohr aufgefangen. Das gleiche Verfahren eignet sich auch zur Bestimmung der Lösungsgeschwindigkeit in verdünnten Säuren, also der Reinheit und Homogenität der Zinkschichten. Zu diesem Zweck müssen allerdings an vorbereiteten Proben Geschwindigkeitskurven festgelegt werden. Am Verlauf der Gasentwicklung lassen sich auf diese Weise schon oft nach wenigen Minuten Schlüsse auf die Struktur und Reinheit des Niederschlages ziehen. Liegen dann unbekannte Proben zur Untersuchung vor, so braucht man nur gleiche Geschwindigkeitskurven für die Auflösung vorzunehmen, wonach sich an Hand der eigenen Eichkurven die mutmaßliche Herkunft der unbekannten Niederschläge bestimmen läßt.

Für die Ermittlung der Zinkauflagen auf verzinkten Drähten hat die Firma Dr. Keller & Bohacek, Rostschutzgesellschaft, Halle (Saale)-Trotha, eine einfache Apparatur herausgebracht. Die Durchführung der Messungen geschieht in folgender Weise: Ein abgeschnittenes und genau ausgemessenes Stück des verzinkten Drahtes wird in das Eudiometerrohr, das mit Salzsäure angefüllt ist, eingeschoben. Nach der oben erwähnten Gleichung entwickeln 65,38 g Zink bei der Auflösung 2 g Wasserstoff (gasförmig). Dieser Wasserstoff nimmt bei Atmosphärendruck und 0° ein Volumen von etwa 224,24 $cm^3$ ein. An dem graduierten Rohransatz des Eudiometers läßt sich nun die Anzahl $cm^3$ Wasserstoff ablesen, die bei der Auflösung des Zinks entwickelt werden. Sobald alles Zink abgelöst ist, hört die rasche Gasblasenentwicklung auf. Jeder bei 20° abgelesene

[1]) Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 20 (1920) Tl. 2. S. 411/21; Iron Age 106 (1920) S. 722; nach H. S. RAWDON: Protective metallic coatings (SV.) S. 219, 263; vgl. auch H. BABLIK: Metal Ind., Lond. 28 (1926) S. 33/5; A. S. CUSHMAN: A.P. 1372405 vom 23. 3. 1921.

[2]) Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 9 (1909) S. 431/9; nach H. S. RAWDON: Protective metallic coatings (SV.) S. 219, 262.

$cm^3$ Wasserstoff entspricht einer Menge von 2,72 mg Zink. Diese wird dann wie üblich auf die Mantelfläche des eingeschobenen Drahtes bezogen und in $g/m^2$ umgerechnet. Bei den vorerwähnten käuflichen Apparaten ist eine Umrechnung des abgelesenen Gasvolumens auf die Zinkmenge nicht erforderlich, da aus den der Apparatur beigefügten Tabellen das Gewicht für die verschiedenen Drahtstärken abgelesen werden kann, sobald für die Prüfung stets gleich lange Drahtstücke benutzt werden, deren Durchmesser vorher ausgemessen wurde.

**c) Ablösen des Niederschlages mit Auswertung der Zeitdauer.** Die Tauchproben. Unter den Tauchproben ist die sogenannte PREECE-Probe[1]) die bekannteste und findet bei Prüfung der Zinkniederschläge verbreitete Anwendung, besonders beim Vergleich der verschiedenen handelsüblichen Verzinkungen, die auf galvanischem oder feuerflüssigem Wege erzeugt wurden. Sie gründet sich auf die Erkenntnis, daß zur Ablösung einer gewissen Zinkschicht bei gleicher Temperatur auch fast stets gleiche Zeiten notwendig sind und man umgekehrt aus der zur Auflösung erforderlichen Zeit Schlüsse auf die Zinkniederschlagsstärke ziehen kann.

Zur Durchführung der Tauchprobe dient eine Kupfersulfatlösung vom spezifischen Gewicht 1,135 (1 Gewichtsteil Kupfersulfat, 5 Gewichtsteile destilliertes Wasser), in die die verzinkten Proben so oft je 1 Minute lang bei 20° eingetaucht werden, bis auf dem Grundmetall nach dem Abspülen und Abwischen ein roter Niederschlag erscheint. Die Zahl der nötigen Tauchungen bis zur Erreichung dieses Punktes ist ein Maß für die Stärke des Zinküberzuges.

Die in verschiedenen Staaten für verzinkte Drähte geltenden Prüfbestimmungen sind bei Besprechung der Drahtverzinkung (S. 935) angeführt worden.

Gelagerte verzinkte Proben ergeben infolge der schon eingetretenen Oberflächenoxydation zumeist eine etwas höhere Anzahl Tauchungen, weil das Oxyd zunächst abgelöst werden muß, ehe das Kupfer ausfällt. M. BALLAY[2]) beschreibt eine ähnliche Methode, bei der die Zeit abgestoppt wird, die zur Auflösung des Niederschlages benötigt wird. Zur Durchführung benutzt er eine Standardsäure von bestimmter Angriffsgeschwindigkeit. Den Endpunkt erkennt man am Aufhören der Gasentwicklung.

C. J. WERNLUND[3]) benutzt eine 95° heiße Prüflösung aus 140 $cm^3$/l 3proz. Wasserstoffsuperoxyd und 20 g/l Eisessig. Der Endpunkt der Ablösung wird durch Eisenrostbildung angezeigt.

Das General Testing Laboratory Inc., Detroit, brachte eine auf ähnlicher Basis beruhende Prüfmethode zur Bestimmung der Stärke von dünnen Chromniederschlägen auf Nickelzwischenschichten heraus. Die Probe beruht darauf, daß eine durch Gummi abgegrenzte Fläche von genau bekannter Größe mit einer mit Indigo oder dergleichen versetzten Salzsäurelösung von bestimmtem Gehalt überschichtet wird. Solange die Salzsäure nicht ausreicht, alles Chrommetall aufzulösen, wird der Farbstoff entfärbt. Die Einstellung der Prüflösungen erfolgt an Hand von Niederschlägen bekannter Stärke.

Elektrolytische Ablösung. A. GLAZUNOV[4]) beschreibt eine Methode, bei der der Niederschlag bei einer bestimmten Stromdichte und Temperatur in einem geeigneten Bade anodisch abgelöst und die hierzu erforderliche Zeit als Maß für

[1]) A. SANG: Rev. Métall. 9 (1912) S. 1/31, 78/111, 160/86, 275/93, 343/61; W. M. PEIRCE: Iron Age 114 (1924) S. 199; nach H. S. RAWDON: Protective metallic coatings (SV.) S. 216/17, 239, 263; vgl. auch H. BABLIK: Metal Ind., Lond. 28 (1926) S. 369/70.

[2]) Aciers spéciaux 8 (1933) S. 240; nach SPRINGER: Z. Metall- u. Schmuckw.-Fabr. 20 (1939) S. 203/6.

[3]) Metal Ind., N. Y. 23 (1925) S. 13/4.

[4]) Chim. et Ind. 29 (1933) Sond.-Nr. 6, S. 688/90; vgl. auch B. EGEBERG u. N. E. PROMISEL: Metal Ind., N. Y. 37 (1939) S. 157/8, 211/4.

die Niederschlagsstärke benutzt wird. Solange noch Zink auf der Oberfläche sitzt, bleibt die Spannung konstant. Der Endpunkt der Ablösung läßt sich an einem plötzlichen Ansteigen der Spannung unter gleichzeitigem Absinken der Stromstärke erkennen, sobald der zu untersuchende Niederschlag eine vom Grundmetall deutlich verschiedene Löslichkeit aufweist oder das letztere in der angewendeten Badflüssigkeit bei anodischer Polarisierung überhaupt passiv wird. Bei dieser elektrolytischen Ablösemethode sind als Grundbedingungen zu nennen: die Einhaltung einer konstanten, reproduzierbaren, gleichmäßig verteilten anodischen Stromdichte und eine konstante anodische Stromausbeute, andernfalls die Ablösungszeit nicht proportional der Schichtdicke ist. Diese Voraussetzungen werden erfahrungsgemäß an kleinen Teiloberflächen des betreffenden Werkstückes am ehesten erfüllt.

S. Anderson und R. W. Manuel[1]) haben sich eingehend mit der Schichtdickenbestimmung an Glanzchromniederschlägen befaßt, da gerade bei diesen andere Methoden, wie die mikroskopische Messung am Querschliff oder die Anschliffprobe, infolge der geringen Niederschlagsstärke nicht durchführbar sind. Auch die rein chemische Ablösung liefert hier nur Durchschnittswerte, da bekanntlich die Schichtdicke bei Chromniederschlägen infolge der Streufähigkeitsmängel ungleichmäßig ist. Zur Durchführung der Dickenbestimmung wird auf das zu untersuchende, möglichst ebene, verchromte Werkstück ein kleiner Messingblechzylinder unter Zwischenlegung eines Gummiringes unter Druck aufgesetzt und mit einem Elektrolyten gefüllt, der ein Gemisch gleicher Volumenteile von n/1-Trinatriumphosphat- und n/1-Natriumsulfatlösung darstellt. Der Messingtrichter wird hierauf mit dem negativen Pol, das verchromte Werkstück mit dem positiven Pol einer 6-V-Batterie unter Zwischenschaltung eines Milliamperemeters und eines Gleitdrahtwiderstandes verbunden. Der Innendurchmesser des Gummiringes hat beispielsweise 2,4 mm betragen, die Stromdichte 35 Milliampere. Hält man die sich hierbei zu Anfang ergebende Spannung konstant, so zeigt eine Veränderung der Stromstärke die Beendigung der Chromauflösung an. Die hierzu benötigte Anzahl Sekunden soll der Schichtdicke in Millionstel Zoll entsprechen; demnach wäre zum Ablösen einer Chromschicht von 0,1 $\mu$ eine Einwirkungsdauer von 4 Sekunden erforderlich.

**d) Tropf- und Strahlmethoden zur Niederschlagsbestimmung.** Diese Gruppe der Prüfmethoden ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Prüflösungen auf die zu untersuchende Probe solange auftropfen oder in dünnem Strahl auffließen läßt, bis der Niederschlag abgelöst und das Grundmetall freigelegt ist. Man hat auf Grund von Serienuntersuchungen an Niederschlägen bekannter Stärke festgestellt, daß gewissen Lösungsmittelgemischen eine bestimmte Angriffsgeschwindigkeit eigen ist, daß also ein Tropfen einer solchen Lösung in einer bestimmten Zeit stets die gleiche Menge von Metall bei gleicher Temperatur aufzulösen vermag.

Die von Millot[2]) zuerst für Chrom- und Nickelniederschläge ausgearbeitete Prüfmethode lautet wie folgt: Auf eine Stelle der sauber mit Äther-Alkohol (1:1) entfetteten Nickeloberfläche bringt man mittels einer Tropfröhre einen Tropfen nachstehender Lösung:

Salpetersäure-Monohydrat 48° Bé, . . 80 $cm^3$
Schwefelsäure 66° Bé, . . . . . . . . 20 $cm^3$
destilliertes Wasser . . . . . . . . . 40 $cm^3$.

Diesen Tropfen läßt man genau 1 Minute lang einwirken und wischt ihn dann ab. Wenn das Grundmetall noch nicht freigelegt ist, gibt man auf die gleiche Stelle

[1]) Trans. electrochem. Soc. 78 (1940) Preprint 3.
[2]) Usine 41 (1932) S. 37/8; nach Nickel-Ber. 7 (1937) S. 103.

einen zweiten Tropfen, läßt wieder 1 Minute lang einwirken usw., bis das Grundmetall freiliegt.

Die Angriffsgeschwindigkeit wird bei Nickel mit etwa 4 $\mu$/min angegeben.

Für Kupferniederschläge soll bei einem Lösungsgemisch aus gleichen Volumenteilen konzentrierter Salpetersäure und destillierten Wassers jeder Tropfen bei 9 Sekunden Einwirkungsdauer 0,0025 mm des Niederschlages, 3 Tropfen also etwa 0,0075 mm abtragen. Bei Stahl als Unterlage ist am Braunwerden des Tropfens der Endpunkt leicht zu erkennen[1]). Da das Aufbringen einzelner Tropfen auf ein und dieselbe Stelle verhältnismäßig umständlich ist, wurde die Methode vervollkommnet. Ermittelt man beispielsweise die Anzahl der Tropfen, die notwendig ist,

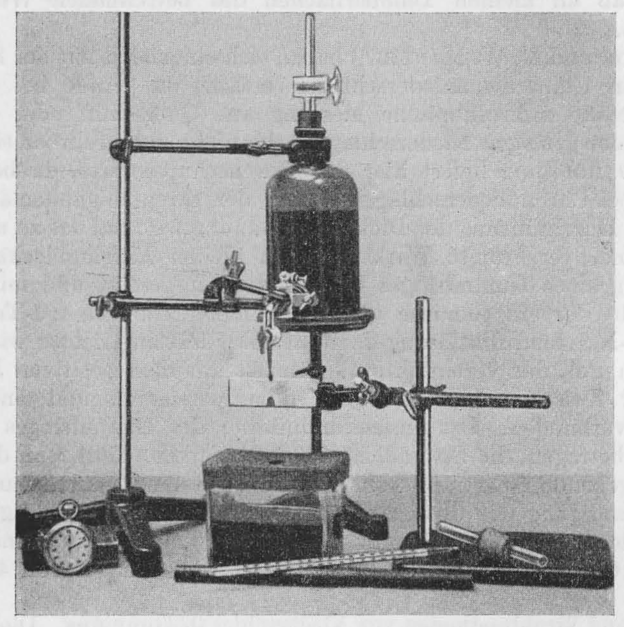


Abb. 583.

um bei stets gleicher Einwirkungsdauer den Niederschlag an ein und derselben Stelle aufzulösen, so läßt sich durch Multiplikation dieser Tropfenzahl mit einem empirisch ermittelten Faktor für das betreffende Metall die Niederschlagsstärke errechnen.

S. G. CLARKE[2]) berichtete über eine Messung an Cadmiumüberzügen auf Eisen. Das Angriffsmittel bestand aus einer Lösung aus 100 g/l Jod und 200 g/l Jodkalium, die mit einer Geschwindigkeit von 60 Tropfen pro Minute auf das in einem Neigungswinkel von 45° eingespannte Probestück auffiel. Für die Zinkbestimmung wurde eine Lösung entwickelt, die

| | |
|---|---|
| Ammonnitrat . . . . . . . | 100 g/l |
| Salpetersäure konz. . . . | 55 $cm^3$/l |

enthielt.

Die Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig, liefern fertige Prüfeinrichtungen (Abb. 583) zur bequemen Ermittlung der Niederschlagsstärke beispiels-

[1]) G. B. HOGABOOM: Metal Ind., N. Y. 37 (1939) S. 128.

[2]) Electrodepositors' techn. Soc. 8, Nr. 11, Mai 1933; nach R. O. HULL u. P. W. C. STRAUSSER: Metal Ind., N. Y. 33 (1935) S. 133.

weise von Kupfer und Messing auf Eisen und Stahl, ferner von Messing auf Kupfer und umgekehrt, Zink auf Eisen, Stahl und Nickel, Cadmium auf Stahl und Eisen oder Nickel auf Stahl, Messing und Kupfer. Die Lösungen sind so eingestellt, daß bei einer Tropfgeschwindigkeit von 60 Tropfen/min je 20 Tropfen einer Schichtstärke von 1 μ entsprechen. An Stelle der Tropfenzahl kann man auch die Zeit bis zur Freilegung mit einer Stoppuhr ermitteln und umrechnen.

1936 veröffentlichte CLARKE einen Aufsatz über eine Weiterentwicklung auf dem Gebiete der betriebsmäßigen Schichtstärkebestimmung zur sogenannten Strahlmethode. Hiernach läßt man die Angriffslösung nicht mehr auf den zu untersuchenden Gegenstand tropfen, sondern in einem dünnen, gleichmäßigen Strahl auffließen, ermittelt dabei die Zeit bis zur Freilegung des Grundmetalles und errechnet an Hand von Erfahrungswerten die Schichtstärken[1]).

Die Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig liefern auch diese neuzeitlichen Einrichtungen zur zerstörungsfreien Ermittlung der Stärke aller Arten von Niederschlägen mit den dazugehörenden Tabellen.

**e) Ermittlung der Schichtstärkeverteilung durch chemische Ablösung.** Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Verteilung der galvanisch aufgetragenen Metallüberzüge nur äußerst selten ganz gleichmäßig erfolgt. Die in vielen Fällen interessierende Bestimmung der Schichtverteilung ist außer durch die Schliffherstellung auch durch die Tropfmethode möglich, da hierbei die Niederschlagsstärkebestimmung immer nur an einzelnen Stellen durchgeführt wird.

Die Beobachtung der Auflösungszeit der Niederschläge an verschiedenen Punkten des Gegenstandes beim Eintauchen in Säure oder andere geeignete Lösungen gibt schließlich auch ungefähren Aufschluß über die Niederschlagsunterschiede[2]).

## III. Porositätsbestimmung.

### 1. Allgemeines.

Die Abscheidung dichter, lückenloser Überzüge auf den metallischen Werkstoffen ist besonders dann von größter Bedeutung, wenn der auf galvanischem Wege erzeugte Überzug das Unterlagsmetall vor Korrosion schützen soll und den Korrosionsschutz von sich aus nicht durch seine chemischen oder elektrochemischen Eigenschaften übernehmen kann, sondern nur als Abdeckschicht wirkt.

Aus den Darlegungen über die Natur der Metallabscheidung ist bekannt, daß die galvanischen Metallniederschläge aus mehr oder weniger großen Kristallen bestehen. Der Überzug wird daher um so dichter sein, je feinkörniger er ist. Bei der Ausbildung großer Kristalle besteht weit eher die Gefahr, daß feine Kanäle bis zum Grundmaterial freibleiben. Unterbrechungen in dem galvanisch abgeschiedenen Metallüberzug entstehen aber auch dann, wenn die Abscheidung durch Gasblasenansatz oder Fremdstoffab- bzw. -einlagerung gestört oder verhindert wird.

Starke Niederschläge werden, gleichmäßige Ausbildung vorausgesetzt, naturgemäß besseren Schutz verleihen als schwache. Wirtschaftliche Gründe zwingen jedoch meistens dazu, die Niederschlagsstärke zu beschränken. Die nachfolgend aufgezählten Prüfmethoden versetzen uns in die Lage, die Güte der Niederschläge hinsichtlich der Abschließung des Grundmetalles auf schnellem Wege zu kontrollieren. Gleichzeitig eignen sie sich dazu, in verschiedenen Fällen Kontrollen auf Mindestschichtstärken durchzuführen, was bei der Galvanisierung stark profilierter Gegenstände von großer Wichtigkeit ist.

---

[1]) Einzelheiten siehe R. SPRINGER: Z. Metall- u. Schmuckw.-Fabr. 20 (1939) S. 203/6.

[2]) B. EGEBERG u. N. E. PROMISEL: Metal Ind., N. Y. 37 (1939) S. 175/8, 211/4.

**2. Bestimmung der Porosität metallischer Überzüge.**

Die erste Gruppe der Porositätsprüfungsmethoden bei Metallüberzügen beruht darauf, daß man versucht, freiliegendes Grundmetall sichtbar zu machen, wenn die Farbe des letzteren und des Überzuges wenig voneinander abweichen oder die betreffenden Stellen zu klein sind. Bei vernickelten Eisengegenständen ist die Kupfersulfatprobe wohl die gebräuchlichste und einfachste. Man benutzt die Eigenschaft des Eisens, aus einer Kupfersulfatlösung (200 g/l $CuSO_4 \cdot 5H_2O$) Kupfer auszufällen und selbst dafür in Lösung zu gehen: $Fe + CuSO_4 \rightarrow FeSO_4 + Cu$ (met.). An all den Stellen, wie z. B. an größeren Poren oder an durchpolierten Kanten, wo das Eisen freiliegt, scheidet sich rotes Kupfer ab. Allerdings ist diese Ablagerung nur dort sichtbar, wo größere Stellen des Eisens zutage treten.

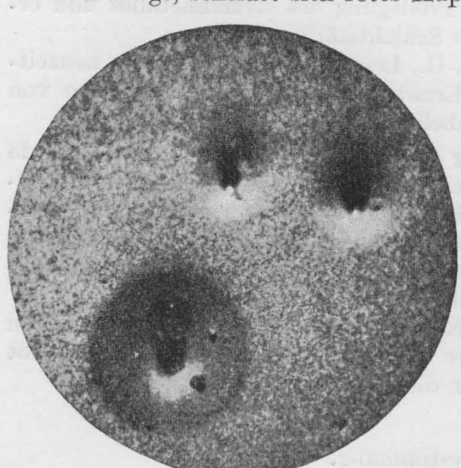


Abb. 584. Poriger Nickelniederschlag nach der Ferricyanidprobe. 25×. (Untere Pore mit dunklem Hof geht bis zum Eisen hindurch.)

Etwas empfindlicher wird die Probe, wenn man der Prüflösung noch etwa 20–30 g/l Schwefelsäure zusetzt. Eine Vernicklung wird im allgemeinen dann den handelsüblichen Anforderungen genügen, wenn nach einem 10 Sekunden langen Tauchen in diese Lösung an dem abgespülten Probeteil kein roter Anflug festzustellen ist. Tritt ein solcher auf, so war die Vernicklungszeit zu kurz. Die zu prüfenden Gegenstände sind vor dem Eintauchen am besten elektrolytisch zu entfetten, da bereits dünne Fettschichten, wie sie z. B. vom Polieren zurückbleiben, das Ergebnis verfälschen. Bei in der Trommel vernickelten Teilen beschränkt man sich oft auf eine Tauchzeit von 2 Sekunden.

Die Methode des Einlegens in destilliertes Wasser ist hauptsächlich dort von Bedeutung, wo die Kupfersulfatprobe infolge des chemischen Charakters des Metallüberzuges (Cadmium und Zink) nicht angewendet werden kann, da diese Metalle das Kupfer selbst zur Ausscheidung bringen. Porositätsstellen bei Eisen als Grundmaterial zeigen sich hierbei als rotbraune Rostpunkte an.

Wesentlich empfindlicher ist die von WALKER[1]) erstmalig 1907 vorgeschlagene Ferricyanid-Probe, die inzwischen in verschiedener Weise vervollkommnet worden ist und die bei der Kupfersulfatprobe bestehenden Nachteile beseitigt. Die Ausführung dieser zuweilen auch als „Ferroxylprobe" bezeichneten Porositätsbestimmung ist folgende[2]):

Eine heiße Lösung von

| | |
|---|---|
| Agar-Agar | 1 g/l |
| Ferricyankalium | 1 g/l |
| Natriumchlorid | 10 g/l |
| oder Salzsäure | 1 cm³/l |

wird über die sauber entfettete Oberfläche des zu prüfenden Materials gegossen und solange stehen gelassen, bis die Gallerte erstarrt ist. Bei einer Lösung von 15–20 g/l Agar ist es nur erforderlich, die Gegenstände in die Lösung einzutauchen

[1]) W. H. WALKER, A. M. CEDERHOLM u. L. N. BENT: J. Amer. chem. Soc. 29 (1907) S. 1251/64.

[2]) Nach G. ELSSNER: Galvanotechnik (SV.) S. 42/4.

und dann an einem vor Staub geschützten Orte oder unter einer Glasglocke aufzuhängen. An jeder noch so kleinen porösen Stelle des Niederschlages erscheint nach geraumer Zeit ein dunkelblau gefärbter Punkt oder Hof durch die Bildung von Turnbullsblau. Abb. 584 veranschaulicht die etwa 25mal vergrößerte Oberfläche eines porigen Nickelniederschlages. Es ist deutlich zu erkennen, daß nicht alle Poren, die durch Wasserstoffblasen verursacht wurden, bis zum Grundmaterial durchgehen, sondern zum Teil bereits wieder überbrückt wurden oder erst nach der Abscheidung der ersten, das Eisen abschließenden Nickelschicht entstanden sind. C. T. THOMAS und W. BLUM[1]) haben diese Methode speziell auf die Untersuchung des Schutzwertes von Nickelüberzügen angewandt, die nach verschiedenen Abscheidungsbedingungen hergestellt wurden. K. PITSCHNER[2]) vereinfachte die Methode für den praktischen Gebrauch durch Ersatz der Gallertlösung durch ein Papier, das mit ähnlichen quellbaren Stoffen und Chemikalien getränkt ist und nach dem Anfeuchten fest auf den gereinigten Gegenstand aufgedrückt wird. Nach kurzer Zeit zeichnen sich die porösen Stellen in Form von blauen Punkten auf dem Papier ab. Diese Methode erlaubt somit ein Festhalten des Untersuchungsergebnisses. Durch Auszählen der Punkte auf einer Fläche von 1 $cm^2$ oder 1 $dm^2$ kann man die Porosität auch zahlenmäßig angeben. Wendet man diese Methode auf vernickelten Kupfer- oder vorverkupferten Gegenständen an, so muß zunächst eine Befeuchtung der zu untersuchenden Stellen mit verdünnter Salpetersäure erfolgen, ehe das Papier aufgelegt werden kann. Die porösen Stellen markieren sich dann in Form von braunen Flecken und Punkten. Bei Nickel als Unterlagsmetall ist die Ferricyanidprobe wegen des geringen Lösungsdruckes, bei Zink- und Cadmiumschichten infolge der weißen Färbung der Umsetzungsprodukte nicht anwendbar.

Eine weitere interessante und nützliche Methode zur Sichtbarmachung von Rissen und Poren in Chromniederschlägen hat G. DUBPERNELL[3]) ausgearbeitet. Sie beruht darauf, daß Kupfer, aus einer Kupfersulfatlösung niedergeschlagen, nur dort auf einer verchromten Fläche haftet, wo das Grundmetall freiliegt und das Kupfer sich darauf aufbauen kann, während es auf den Chromflächen nicht haftet und abgewischt werden kann.

Eine der Ferricyanidprobe ähnliche Methode zur Feststellung von sogenannten Haarrissen und Poren im Grundmaterial beruht auf der Abzeichnung derselben auf photographischem Papier, nachdem sie sich mit einer Schwefelnatriumlösung vollgesaugt haben[4]).

Die Ammoniakprobe empfiehlt sich besonders bei Kupfer und Kupferlegierungen, vor allem wenn es sich um eine Prüfung nach der Verchromung handelt. Zu diesem Zwecke setzt man die Teile unter einer Glasglocke Ammoniakdämpfen aus. Bereits nach kurzer Zeit wird an allen porösen Stellen die Oberfläche tiefblau gefärbt.

Die Salpetersäureprobe findet häufig Anwendung bei der Beurteilung von Chromniederschlägen auf Alpakalöffeln. Die vom Augenblick des Eintauchens in die konzentrierte Säure bis zur Loslösung der ersten Gasblasen von Stickoxyd verstreichende Zeit wird zur Beurteilung ausgewertet. In analoger Weise lassen sich auch Poren in Niederschlägen auf Zink, Aluminium und ihren Legierungen durch die

[1]) Trans. Amer. electrochem. Soc. 48 (1925) S. 69/102; siehe auch D. J. MACNAUGHTAN: Trans. Faraday Soc. 26 (1930) S. 465/81.

[2]) Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 27 (1927) Teil 2, S. 304/12; vgl. auch E. WERNER: Oberflächentechn. 9 (1932) S. 31/2; U: Brass World 25 (1929) S. 168 (Ferracco-Papier); E. VOPEL: DRP. 505728 vom 17. 7. 1927.

[3]) E. M. BAKER u. A. M. RENTE: Trans. Amer. electrochem. Soc. 54 (1928) S. 338/46.

[4]) H. STEHR: Maschinenschaden 8 (1931) S. 93/5.

Entwicklung von Wasserstoff beim Eintauchen in heiße Natronlauge ermitteln[1]. Zur Feststellung der Porigkeit von Nickelniederschlägen auf Kupfer und Messing empfiehlt J. POSPÍŠIL[2]) eine Lösung folgender Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Kaliumferricyanid | 5 g/l |
| Kaliumbichromat | 5 g/l |
| Jodkalium | 10 g/l |
| Sublimat | 1 g/l |
| Salzsäure, konz. | 150 g/l. |

An Porenstellen erscheinen bei Kupfer rotbraune Flecken, während bei Messing matte Niederschlagsflecken auftreten.

### 3. Bestimmung der Porosität nichtmetallischer Schutzschichten.

Bei nichtmetallischen, nichtleitenden Oxydschichten wertet man die Höhe des Stromdurchganges in A/dm² bei Gegenschaltung der Probe mit einer Kohleelektrode in einem geeigneten, die Schicht langsam angreifenden Elektrolyten (bei oxydiertem Aluminium beispielsweise in verdünnter Salpetersäure) bei gleicher Badtemperatur und Badspannung als Kriterium der Porosität aus. Das Verfahren bringt allerdings keinen Aufschluß über die Porenzahl und Größe, sondern nur über den Gesamtporositätsgrad, der ein Produkt aus Anzahl und Größe darstellt. Die Resultate geben daher auch kaum Aufschluß über die Schutzfähigkeit der Schichten, die bei größerer Porenzahl und äußerst kleinem Porendurchmesser sehr gut, im umgekehrten Fall schlecht sein kann[3]).

A. QUARTAROLI und O. BELFIORI[4]) schlugen zur Bestimmung der Porosität eine Tauchung in normale Salzsäure vor, welche 0,012 normal an Quecksilberchlorid ist, wobei nichtporige Filme nicht angegriffen werden. (Die Methode ist aber nur für Laboratoriumszwecke brauchbar, für die Praxis wegen der Gefährdung der Leichtmetallteile durch zurückbleibendes Quecksilberchlorid ungeeignet.)

V. DUFFEK[5]) behandelt den Oxydüberzug einige Sekunden lang bei 20–30 V anodisch in einer Lösung eines Alkalisalzes eines sauren Farbstoffes, z. B. alizarinsulfonsauren Natriums. Poren treten in Form von farbigen Flecken hervor. Die Probe ist außerordentlich empfindlich und für oxydierte Aluminiumgußteile nicht als „Betriebskontrolle" geeignet.

## IV. Chemische Prüfung der Schutzschichten.

### 1. Chemische Bestimmung der Niederschlagsart.

Diese Methode zur Ermittlung eines unbekannten Metallüberzuges gehört zu den Maßnahmen, die in Gemeinschaft mit der Schichtstärkebestimmung angewandt werden, wenn es darauf ankommt, für den Betrieb neue Bearbeitungsvorschriften auf Grund vorliegender Muster herauszugeben. In einigen Fällen wird die Art des Überzugsmetalles schon durch den Augenschein zu bestimmen sein. Bei den Metallen Zink, Cadmium und Zinn sichert man sich oft durch einige chemische Reaktionen:

Zink und Cadmium werden im Gegensatz zum Zinn durch verdünnte Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung angegriffen; Zink desgleichen durch heiße Natronlauge.

Cadmium läßt sich in der schwefelsauren Lösung nach Zugabe von wenig Salzsäure und farbloser Natriumsulfidlösung an der Bildung eines gelben Niederschlages erkennen.

Chrom wird durch Salpetersäure nicht angegriffen, dagegen leicht durch Salzsäure.

Nickel zeigt gerade die umgekehrten Reaktionen als Chrom.

---

[1]) D. J. MACNAUGHTAN: Trans. Faraday Soc. 26 (1930) S. 465/81.
[2]) Chemické Listy 26 (1932) S. 287/9; nach Chem. Zbl. 1932 II S. 2104.
[3]) H. BAUMANN: Metallwirtsch. 17 (1938) S. 236/8.
[4]) Korrosion u. Metallsch. 14 (1938) S. 7/9. — [5]) Z. Metallkde. 30 (1938) S. 265/7.

Schwieriger ist die Feststellung von Mehrschichtniederschlägen. Hierbei versucht man, durch schichtenweises Ablösen Aufklärung zu schaffen. Zur Trennung bzw. Freilegung von Zwischenschichten können unter Umständen die gleichen Wege wie zur Schichtstärkebestimmung beschritten werden. Gar oft muß aber durch analytische Methoden eine Trennung der gleichzeitig in Lösung gehenden Metalle erfolgen. Sobald das Grundmetall bei dieser Ablösung der Niederschläge mit angegriffen wird, wie z. B. bei Kupfer- oder Messingüberzügen auf Zinkspritzguß, muß neben der analytischen Identifizierung auch noch die Anfertigung eines mikroskopischen Querschliffes nebenherlaufen.

## 2. Untersuchung der chemischen Angreifbarkeit.

Soweit von galvanisch aufgetragenen Schutzschichten eine Widerstandsfähigkeit gegen bestimmte chemische Angriffe verlangt wird, ist es notwendig, daß man sich durch Versuche davon überzeugt, daß das betreffende Überzugsmetall selbst nicht oder nur wenig angegriffen wird. Die chemische Widerstandsfähigkeit der einzelnen Metalle hängt zum großen Teil von ihrem Reinheitsgrad ab. Oftmals wird das Inlösunggehen schon durch Spuren von Fremdmetallen ganz wesentlich gefördert. In der Mehrzahl der Fälle werden die auf elektrolytischem Wege niedergeschlagenen Metalle in ihrer reinsten Form abgeschieden. Gleichzeitige Mitabscheidung anderer Metalle findet nur dann statt, wenn z. B. in der Anode vorliegende metallische Verunreinigungen in dem betreffenden Elektrolyten löslich sind und auch aus ihm abgeschieden werden können.

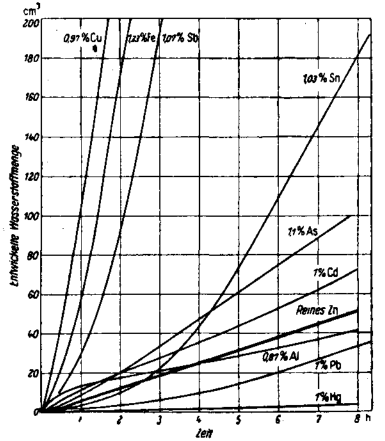



Abb. 585. Einfluß geringer Gehalte an Fremdmetallen auf die Angreifbarkeit des Zinks durch n/2–$H_2SO_4$.

Bei Zinkbädern hat man beispielsweise sehr oft Quecksilbersalze zur Verbesserung der Anodenlöslichkeit und Deckungsfähigkeit zugegeben. Vergleicht man nun Zinkniederschläge aus solchen Bädern mit denjenigen aus quecksilberfreien Bädern, so ergibt sich für letztere eine wesentlich bessere Widerstandsfähigkeit gegen lösende Angriffe, also auch in bezug auf das Korrosionsschutzvermögen. Aus dem gleichen Grunde sind galvanische Verzinkungen zumeist beständiger als Feuerverzinkungen, sobald für diese nicht gerade reines Elektrolytzink benutzt wurde (vgl. Abb. 585)[1].

Andere Schutzüberzüge, wie z. B. das Chrom, sind äußerst widerstandsfähig oder passiv gegen eine ganze Reihe oxydierender Säuren, während sie von Salzsäure leicht aufgelöst werden. Derartige Vorprüfungen erleichtern also die Wahl eines geeigneten Schutzüberzuges gegen bestimmte im praktischen Gebrauch zu erwartende chemische Angriffe.

## 3. Feststellung mitabgeschiedener Stoffe.

Eine solche Untersuchung hat besonders da hohe Bedeutung, wo es darauf ankommt, bestimmte Einflüsse auf die Niederschlagsstruktur klarzustellen oder die Ursachen für fehlerhafte Niederschläge zu beseitigen. Als Beispiele seien genannt:

spröde Nickelniederschläge

durch mitabgeschiedene Fremdstoffe wie Wasserstoff, Eisen oder Blei,

[1]) U. R. Evans: Korrosion (SV.) S. 279.

spröde, glänzende Kupferniederschläge
durch Einlagerung von Kolloiden,
rötliche oder weißliche Goldniederschläge
durch Mitabscheidung von Kupfer oder Silber.

Galvanisch aufgebrachte Zinküberzüge sind meistens gegenüber Feuerverzinkungen an dem verzögerten Beginn der Wasserstoffentwicklung beim Eintauchen in verdünnte 3- bis 5proz. Schwefelsäure zu erkennen. Schmelzflüssig erzeugte Verzinkungen lösen sich sofort unter starker Wasserstoffentwicklung.

Diese Untersuchungen lassen sich teils nur durch genaueste chemische Analysen der Niederschläge oder bequemer auf röntgenspektrographischem Wege durchführen. Die letztgenannte neuzeitliche Methode gibt zunächst nur qualitativen Aufschluß, bei Reihenuntersuchungen kann jedoch auch eine quantitative Auswertung stattfinden.

#### 4. Korrosionsschutzvermögen.

**a) Allgemeines.** Unter Korrosion verstehen wir die Zerstörung eines Metalles durch chemische oder elektrochemische Einflüsse. Sie steht im Gegensatz zu der rein mechanischen Abnutzung, geht aber beim praktischen Gebrauch der Gegenstände stets mit ihr Hand in Hand. Das Rosten des Eisens ist eine der bekanntesten Korrosionserscheinungen. Die oftmals verhältnismäßig große Beständigkeit der einzelnen Metalle oder Metallüberzüge ist durch das Vorhandensein bzw. die Ausbildung von unsichtbaren Schutzfilmen an der Oberfläche zu erklären. Diese Schutzhäutchen erweisen sich aber sofort als unzureichend, sobald außer der Luft noch andere Stoffe oder auch schon Rauchgase einwirken. Infolgedessen sucht man besonders leicht korrodierende metallische Werkstoffe durch Überziehen mit anderen beständigeren Metallen auf galvanischem Wege oder durch die elektrolytische Oxydation (Leichtmetalle) vor Korrosion zu schützen.

Die geschilderten Prüfmethoden befassen sich mit der Ermittlung von Unterbrechungen im galvanischen Niederschlag und seiner Schichtstärke. Es ist verständlich, daß ein sicherer Schutz nur dann geboten werden kann, wenn der Überzug den betreffenden Gegenstand vollkommen dicht umschließt. Im Idealfalle könnten daher theoretisch auch schon dünne, absolut dichte Schichten sicheren Korrosionsschutz verleihen. Sie werden aber im praktischen Gebrauch zu rasch verletzt.

Die Beurteilung des Korrosionsschutzvermögens ist für die richtige Auswahl der einzelnen Überzüge und vor allem auch der geeigneten Schichtstärke von größter Bedeutung. Nur in den seltensten Fällen wird man die praktische Bewährung abwarten können. Daher war man seit jeher bestrebt, sogenannte Schnellprüfmethoden zu entwickeln, die trotz der abgekürzten Prüfdauer Werte liefern sollten, die der Wirklichkeit möglichst nahe kommende Rückschlüsse auf die praktische Bewährung zulassen.

Bei den Korrosionsschutzüberzügen haben wir zu unterscheiden

1. solche, die rein chemisch oder elektrochemisch den Schutz bewirken,
2. solche, die nur mechanischen Schutz durch die Abdeckung verleihen.

Ein chemischer bzw. elektrochemischer Schutz wird dann erzeugt, wenn der betreffende Metallüberzug leichter in Lösung geht als der Grundwerkstoff. Dies trifft zu z. B. bei Zinküberzügen auf Eisen. Der Korrosionsschutz geht also auf Kosten des Zinks, wodurch aber der Angriff auf den Konstruktionswerkstoff unterbleibt. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Cadmium.

Nickel- und Kupferüberzüge vermögen das Eisen dagegen nur rein mechanisch zu schützen.

Eine Vorausbestimmung des Verhaltens eines Überzuges bei stellenweiser Abnutzung oder Verletzung und der Einwirkung bestimmter Medien, z. B. Salzlösungen, ist dadurch möglich, daß man die beiden Metalle, den Grundwerkstoff und das Überzugsmetall, in einer solchen Lösung zu einem Element kuppelt. Das unedlere Metall wird dann stets die Lösungselektrode, also den negativen Pol darstellen. Beispiel: Zink — Eisen. Bei einer Kupplung von Kupfer und Eisen ist es gerade umgekehrt (Abb. 586). Hier wird das Eisen zur Lösungselektrode. Aus diesen Beobachtungen hat sich die sogenannte Spannungsreihe[1]) der Metalle ergeben. Sie besagt, daß jedes Metall in der Lage ist, eines der unter ihm angeführten Metalle vor Korrosion, d. h. dem Inlösunggehen, zu schützen.

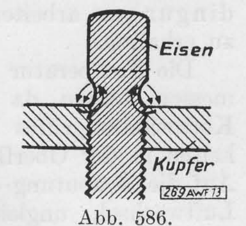


Abb. 586.

Zinküberzüge werden demzufolge, auch wenn sie nicht ganz dicht sind, das Eisen durch eine gewisse Fernwirkung vor dem Rosten schützen können, während bei Kupferüberzügen schon die geringste Unterbrechung des Überzuges genügt, um die Korrosion des Eisens an solchen Stellen zu beschleunigen. Dasselbe gilt für den Fall der Vernicklung oder Verkupferung des Aluminiums, weshalb sich diese für Korrosionsschutz dieses Leichtmetalles bisher nie durchsetzen konnten und niemals in Frage kommen werden, soweit normal starke Schichten aufgetragen werden.

Da bei porösen oder verletzten Überzügen das Deckschichtmetall in direkter Kupplung mit dem Grundmetall vorliegt und von den aggressiven Stoffen benetzt wird, werden sich an allen solchen Stellen kleine Elemente, sogenannte Lokalelemente, mit örtlich begrenztem Wirkungsbereich ausbilden. Abb. 587 zeigt recht anschaulich die Auswirkung einer solchen Lokalelementbildung. In welchen Größenordnungen sich die auftretenden elektromotorischen Kräfte bewegen, ist aus der nachfolgenden Tabelle zu ersehen:

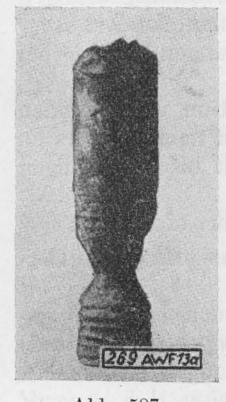


Abb. 587.

Potentiale in 2 proz., luftgesättigter NaCl-Lösung bei 18–20°.

| Element-Bildner | mV | Lösungselektrode |
|---|---|---|
| Aluminium-Zink . . . | 300 | Zink |
| Aluminium-Blei . . . | 250 | Aluminium |
| Aluminium-Messing . | 400–480 | Aluminium |
| Aluminium-Nickel | 480 | Aluminium |
| Aluminium-Kupfer . . | 500–530 | Aluminium |
| Aluminium-Silber . . | 700–800 | Aluminium |
| Eisen-Zink . . . . | 550 | Zink |
| Eisen-Kupfer . . . . | 200 | Eisen |

**b) Korrosionsformen, Reproduzierbarkeit.** Es ist verständlich, daß man bei diesen Schnellkorrosionsproben, die das vermutliche Verhalten der Gegenstände bei der praktischen Benutzung kennzeichnen sollen, zahlreiche beliebige Prüfmethoden anwenden kann. Die heute üblichen Methoden haben sich aus einer großen Reihe von Korrosionsversuchen der verschiedensten Forscher herauskristallisiert. Bisher gab es auch noch keine Normen, in welcher Weise die gefundenen Resultate ausgewertet und verzeichnet werden sollen. Erst in den letzten Jahren hat man versucht, gewisse Korrosionsnormen zu schaffen[2]).

[1]) Siehe S. 24.
[2]) Vgl. DIN-Blatt Nr. 4850–4853.

Die nach diesen Schnellprüfmethoden gewonnenen Ergebnisse stellen zunächst nur Vergleichswerte dar, nach denen man beispielsweise das Verhalten verschieden starker Schutzschichten oder solcher aus verschiedenen Überzugsmetallen beurteilt. Da die Korrosion, die natürliche wie auch die künstliche, von den verschiedensten Faktoren beeinflußt wird, kommt es bei der abgekürzten Korrosionsprobe besonders darauf an, daß man möglichst stets unter den gleichen Bedingungen arbeitet, um reproduzierbare Werte, also wirkliche Vergleichswerte, zu erhalten.

Die Temperatur sollte während der Versuche genauestens überwacht und gemessen werden, da bereits geringe Schwankungen beträchtliche Änderungen des Korrosionsangriffes hervorrufen können. Gleichen Einfluß üben Unregelmäßigkeiten in der Oberfläche aus. Rauhe Oberflächen korrodieren rascher als glatte. Auf die Bedeutung der Vorentfettung wurde bereits hingewiesen. Verschiedener Luftwechsel, ungleichmäßiges Benetzen und Trocknen der Oberfläche und eventuelle Strömungen der angreifenden Lösung bewirken ähnliche Unterschiede. Trotz alledem wird es auch bei eingehendster Erforschung der natürlichen Verhältnisse nie möglich sein, bei der Kurzprüfung alle Faktoren gleichzeitig zu erfassen.

Einen nicht zu unterschätzenden Einfluß kann sogar die Art der Probeentnahme ausüben. Beispielsweise ergab sich sehr oft bei eingehenderen Korrosionsprüfreihen eine wesentlich größere Korrosionsempfindlichkeit an den Schnittkanten von Blechproben. Schädigungen der Oberflächenschutzüberzüge und innere Strukturveränderungen sind die Ursache. Infolgedessen schützt man in besonders kritischen Fällen die Schnittkanten durch Lack, Guttapercha oder Paraffin. Bei der Vorbereitung von Leichtmetallproben für Korrosionsprüfungen sollen die Prüfstücke nicht nur am Rande der Blechtafeln entnommen, sondern über das ganze Blech verteilt werden. Kaltverformungen und Erwärmungen sind hierbei gleichfalls zu vermeiden[1]).

Nur in wenigen Fällen erzeugen die durch die Luftoxydation entstehenden Oxydhäutchen einen Schutz für das Grundmetall. Meistens findet nach dem ersten Angriff auf die Oberfläche eine stetig fortschreitende Korrosion bis zur völligen Zerstörung oder Durchlöcherung des Werkstoffes statt.

Diese Korrosionsangriffe zeigen im allgemeinen drei Hauptformen:

1. eine gleichmäßige, deutlich sichtbare, die ganze Oberfläche erfassende Zerstörung, wie z. B. bekannt beim Rosten des Eisens,
2. eine punktförmige, sofort ins Auge fallende Korrosion (auch Lochfraß genannt) durch Lokalelementbildung vornehmlich bei Legierungen (z. B. Dural) oder Verletzungen und Poren in edleren Fremdmetallüberzügen (Abb. 588),
3. eine interkristalline, äußerlich kaum wahrnehmbare Korrosion, d. h. Angriff innerhalb der Korngrenzen des Werkstoffes unter Auflockerung des Gefüges und Verschlechterung der mechanischen Festigkeitseigenschaften (Abb. 589).

Die äußeren Anzeichen der Korrosion sind in den meisten Fällen Aufrauhung, örtliche Anfressungen, Rißbildungen und Oxydanhäufungen, ohne daß sie aber stets zugleich auch als Maßstab für die Materialschädigung ausgewertet werden könnten. Hierzu vergleiche den Abschnitt über mechanische Prüfungen.

Unter Selbstkorrosion sind alle die Vorgänge zu verstehen, die beim normalen praktischen Gebrauch, insbesondere durch die Außenatmosphäre, d. h. Regenwasser, Staub, Luftsauerstoff und Rauchgase, auch den Handschweiß, Nahrungsmittel usw., verursacht werden. Ihnen stehen solche Korrosionsvorgänge

[1]) O. Bauer, O. Kröhnke u. G. Masing: Korrosion (SV.); U. R. Evans: Korrosion (SV.).

gegenüber, die durch Berührung des Werkstoffes mit anderen Metallen, Lokalelementbildung oder durch die Wirkung vagabundierender Ströme besonders gefördert werden (Abb. 590).

Als vierte Art der Materialzerstörung sind noch solche Erscheinungen anzuführen, die verursacht wurden durch eine Grundmaterialveränderung infolge der bei der Galvanisierung vorgenommenen Arbeitsgänge, z. B. durch Wasserstoffaufnahme bei der elektrolytischen Entfettung oder Verchromung oder durch Auslösung von Reckspannungen bei der Verquickung. Eine ausführliche Abhandlung über



Abb. 588. Lochfraß in AL-Legierung, Gattung Al-Cu-Mg. 0,5 ×.

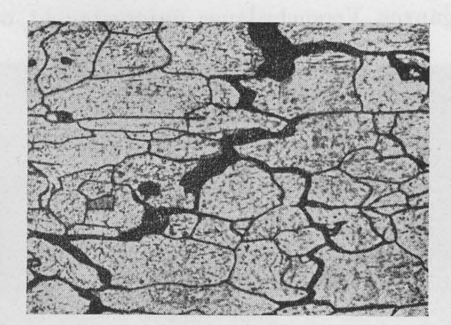


Abb. 589. Interkristalline Korrosion bei einer homogenisierten und 4 Tage bei 100° angelassenen Al-Mg-Probe ($\sim 9\%$ Mg). $\sim 340\times$ ($500\times$).

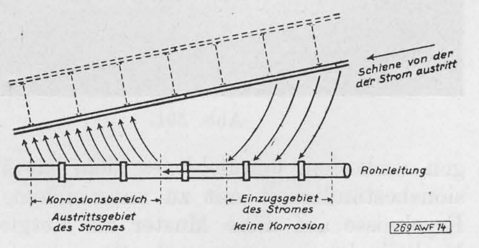




Abb. 590.

weitere Erscheinungen brachte H. Reininger[1]). Er zeigte, daß das Aufreißen vernickelter Messingblechgegenstände (Abb. 591) bereits eingeleitet wird durch eine Anreicherung von Eigenspannungen als Folge der mechanischen spanlosen Werkstoffverformung, während zugleich Schleif- und Poliermittelreste und Korngrenzenkorrosionen im Messingblechgefüge zusätzliche Kerbspannungen erzeugen. Beachtenswert sind vor allem die Hinweise auf die Beseitigung der Ursachen des Aufreißens, insbesondere die richtige Wahl der Legierungszusammensetzung, die bei Messingblech für Tiefzieh- und Drückzwecke möglichst der Legierung Ms 63 bis Ms 72 entsprechen soll[2]).

**c) Korrosionsprüfmethoden.** Die bekannten natürlichen Prüfmethoden sind Bewitterungs- und Seewasserversuche. Sie erstrecken sich über lange Zeiten, geben aber für eine große Reihe von Fragen der Korrosionsbeständigkeit den genauesten Aufschluß. Allerdings trifft man auch hier auf Unterschiede in den Ergebnissen,

[1]) Metallwarenind. 32 (1934) S. 143/4, 163/5.
[2]) Vgl. Normblatt DIN 1709, Messing (Rohstoff).

je nachdem, ob z. B. die Bewitterung in Industriegegenden oder an der See vorgenommen wird[1]). Die Proben werden bei der Prüfung so aufgestellt, daß sie der Bewitterung möglichst frei ausgesetzt sind. Für genügend großen Abstand vom Boden und besondere Maßnahmen zur Verhinderung gegenseitiger Berührung oder Abdeckung ist Sorge zu tragen. Holzrahmen zur Aufhängung sind durch Imprägnierung gegen Feuchtigkeitsaufnahme zu schützen. Die Befestigung von Blechproben hat beispielsweise in schräger Anordnung (45° zum Boden) gegen Süden gerichtet zu erfolgen.

Bei den Seewasserversuchen läßt man die Proben entweder während der ganzen Versuchsdauer untergetaucht oder setzt sie der Ebbe und Flut aus. Im letzteren Fall ist im allgemeinen mit einem stärkeren Angriff zu rechnen.

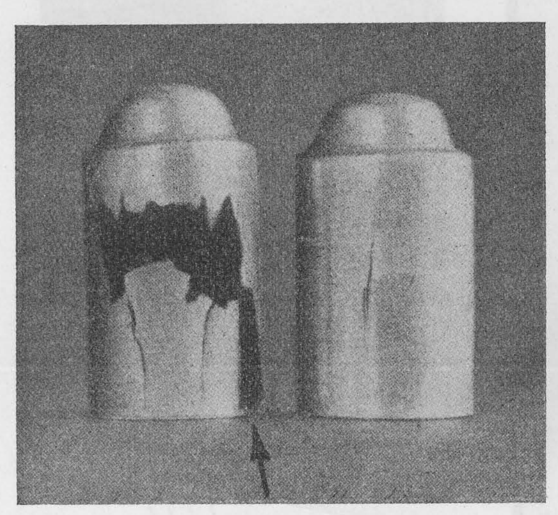


Abb. 591.

Die Auswertung dieser natürlichen Prüfmethoden erfolgt durch Feststellung von Veränderungen des Gewichtes, der Oberfläche (Aussehen der angegriffenen Proben), des Gefüges und der mechanischen Eigenschaften (Zugfestigkeit, Bruchdehnung, Biegefähigkeit), Art und Beschaffenheit der Korrosionsprodukte. Infolgedessen sind vor Beginn einer Versuchsreihe die Anfangsgewichte und Festigkeiten niederzulegen.

Schnellkorrosionsproben. Bei diesen Prüfverfahren, die zumeist unter den ungünstigsten praktisch auftretenden Bedingungen verlaufen, empfiehlt es sich, stets Vergleichsmuster von bekannter Korrosionsbeständigkeit mit zu untersuchen, damit man sich bei der Beurteilung der Ergebnisse auf diese Muster als Vergleichsbasis beziehen kann. Die einfachste Methode ist der sogenannte Standversuch, z. B. das senkrechte Einstellen oder Einhängen verzinkter Drähte oder Bleche in destilliertes Wasser. Die zu untersuchenden Probestücke sollen sich hierbei nicht zu nahe unter dem Flüssigkeitsspiegel befinden, da sonst der obere Teil einer stärkeren Einwirkung des Luftsauerstoffes ausgesetzt ist. Die Korrosionsflüssigkeit (destilliertes Wasser, Kochsalzlösung oder Seewasser) ist von Zeit zu Zeit zu erneuern, damit sich die Korrosionsprodukte nicht auf der Probe ablagern. Die Unterbringung verschiedener Proben in einzelnen kleineren Glasgefäßen ist einer gemeinsamen Unterbringung in einem größeren Glasgefäß vorzuziehen.

Die Auswertung für Korrosionsergebnisse erfolgt auch hier durch Feststellung der Veränderung der Oberfläche und des Gewichtes, eventuell auch der Festigkeitseigenschaften. Teilweises Eintauchen in die Korrosionsflüssigkeit gibt Aufschluß über die Korrosion an der Grenze Flüssigkeit-Luft. Der Gewichtsverlust ist in diesem Fall dann meistens größer. (Bei halb eintauchendem Eisen etwa doppelt so groß gegenüber der voll eintauchenden Probe.)

---

[1]) K. Daeves, W. Püngel u. W. Rädeker: Stahl u. Eisen 58 (1938) S. 410/3; C. E. Richards: Stahl u. Eisen 58 (1938) S. 872; H. Fischer: Metallwirtsch. 18 (1939) S. 613/6, 631/4.

Korrosionsprüfungen mit bewegtem Angriffsmittel bringen in der Regel eine erhebliche Steigerung der Korrosion und damit eine Abkürzung der Versuchsdauer im Laboratorium. Das bekannte Rührgerät (Abb. 592[1]) wurde in der Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt, Berlin-Adlershof, besonders zur Korrosionsprüfung von Leichtmetallen entwickelt. Die in einem zylindrischen Glasgefäß (*a*) enthaltene Lösung wird durch einen zentrisch angeordneten Rührer (*c*) in Umlauf gesetzt. Die Proben (*g*) werden dabei in einem besonderen Käfig aus Porzellan (*b*) (Abb. 593) am Rand des Gefäßes festgehalten. Bei der Durchführung größerer Versuchsreihen benutzt man mehrere Gefäße mit gemeinsamen Antrieb (*d*, *e*, *f*) in reihenweiser oder ringförmiger Anordnung.

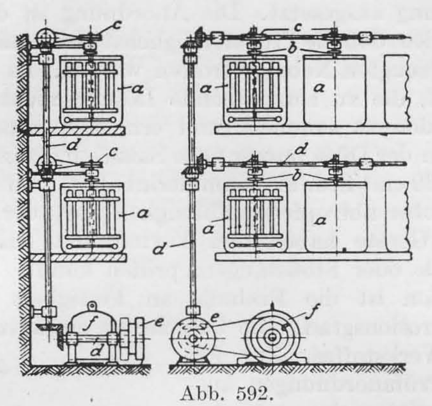


Abb. 592.

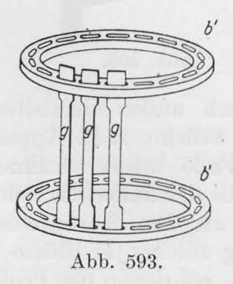
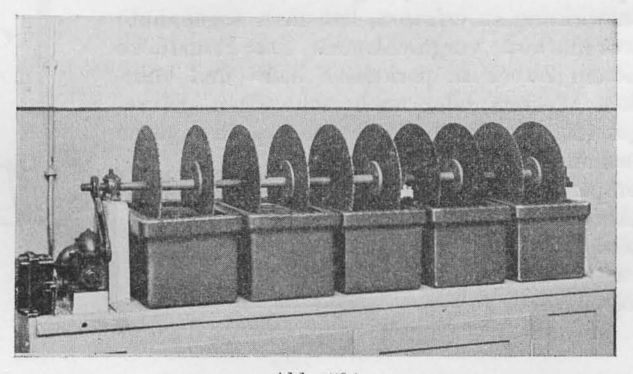


Abb. 593.

Bei den Wechseltauch-Versuchen hat man eine weitere Anpassung an die natürliche Beanspruchung durch Benetzung und Trocknung gefunden. Die Eintauchzeit in einer Lösung von 3% NaCl in destilliertem Wasser beträgt dabei nur etwa 1–5 Minuten, die Trocknungszeit etwa $^1/_2$ Stunde. Zur Durchführung wurden


Abb. 594.

gleichfalls verschiedene Apparatetypen entwickelt. Abb. 594 zeigt ein Gerät mit horizontal oder etwas geneigt befestigten Blechproben. Es ist darauf zu achten, daß nur Proben von gleichem Charakter in ein und derselben ringförmig angeordneten Serie untergebracht werden, damit nicht Auslaugungs- oder Korrosionsprodukte das Ergebnis beeinträchtigen. Bei den Wechseltauchrührgeräten stehen die einzelnen Gefäße in einem Thermostaten mit automatischer Temperaturregelung. Das Einsenken und Herausziehen der Proben und die beim

[1]) O. Bauer, O. Kröhnke u. G. Masing: Korrosion (SV.) Band 2. S. 25.

Einsenken erfolgende Rührung der Korrosionsflüssigkeit wird durch einen Zeitschalter selbsttätig gesteuert.

Die Salzsprühprobe gehört zu den Hilfsmitteln, die bei galvanisch veredelten Gegenständen bisher die größte Verbreitung gefunden haben. Die Prüfstücke werden dazu in gut verschließbaren Apparaten (Abb. 595) oder größeren besonderen Räumen einem dauernden oder intermittierenden Nebel von zerstäubtem Leitungswasser oder einer 3proz. Kochsalzlösung ausgesetzt. Die Anordnung ist dabei so zu wählen, daß die Proben möglichst gleichmäßig von dem erzeugten Nebel getroffen werden. Es ist vorteilhaft, die zu zerstäubende Lösung nicht wieder am Boden zu sammeln und erneut zu zerstäuben, sondern der Düse immer neue Salzlösung zuzuführen (etwa 30 cm³/Std./m³ Kammerinhalt)[1]) und die von den Proben abtropfende Flüssigkeit nach der Sammlung nach außen abzuleiten. Diese Geräte haben den Vorteil, daß man auch größere Stücke, z. B. Apparatebauteile oder Stoßstangen, prüfen kann.

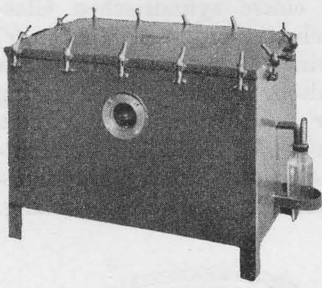


Abb. 595.

Im Falle interkristalliner Korrosion ist die Einbuße an Festigkeit oftmals größer als der äußerlich sichtbare Korrosionsgrad. Die Ursache ist ein bevorzugter Angriff an den Korngrenzen des Werkstoffes. Zur Ermittlung solcher Einflüsse wurden Prüfanordnungen ausgebildet, bei denen die Proben unter dauernder statischer Druck- oder Biegebeanspruchung den korrodierenden Medien ausgesetzt werden (Spannungskorrosionsprüfung, Abb. 596 und 597).

Um die in der Natur und besonders in den Tropen häufigen Temperatur- und Feuchtigkeitsunterschiede in ihrer Korrosionswirkung zu erfassen, hat man sogenannte Schwitzwasserproben vorgeschlagen. Die Prüfstücke werden zu diesem Zweck in periodisch heiz- und kühlbaren Schränken Wasser- oder auch schwachen Säuredämpfen ausgesetzt, soweit die Salzwassersprühversuche nicht an sich schon bei erhöhter Temperatur genügend Aufschluß bringen konnten.

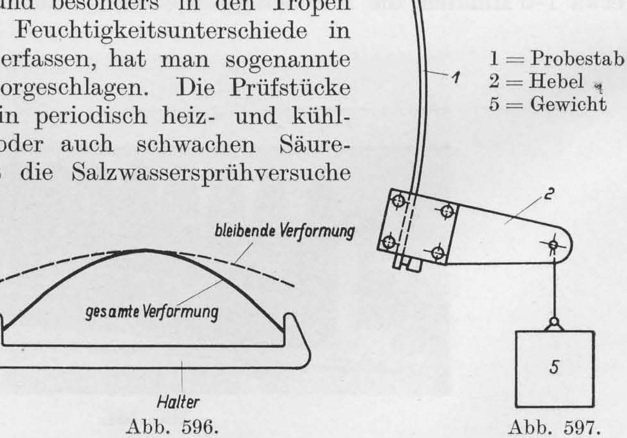



Abb. 596. Abb. 597.

Die Auswertung dieser Korrosionsversuche erfolgt im allgemeinen

1. durch Beobachtung der Art des Angriffs, ob z. B. Flächen- oder bevorzugte Randkorrosion oder Lochfraß eintritt,
2. durch Feststellung der Gewichtsveränderung, wobei die Korrosionsprodukte möglichst zuvor entfernt werden,
3. durch Ausmessung der Korrosionstiefe durch einfache Messung der Dickenabnahme mit Hilfe eines Mikrometers,

[1]) DIN 4853.

4. durch Prüfung auf Veränderung der mechanischen Eigenschaften (Zerreißfestigkeit, Dehnungsabfall, Biegefestigkeit, vgl. hierzu die mechanischen Prüfmethoden),
5. durch Messung etwa auftretender Gase bei den Standversuchen, die durch Reaktion des freiliegenden Grundmetalls mit der Korrosionsflüssigkeit entstehen.

## V. Optische Prüfung der Niederschläge.

Das wichtigste Gebiet der optischen Prüfung der metallischen und oxydischen Überzüge, die mikroskopische Bestimmung der Schichtstärke im Querschliff, wurde bereits eingehend geschildert. An dieser Stelle sollen daher nur die Anwendungsfälle gestreift werden, die sich auf die Oberflächenbetrachtung beziehen. Mit einfachen Lupen lassen sich im allgemeinen nur zehnfache Vergrößerungen erreichen. Soweit wir näheren Aufschluß über die Kristallgröße und Poren haben wollen, müssen wir das Metallmikroskop zu Hilfe nehmen. Die Oberfläche wird dabei zumeist im Auflicht oder bei schräger Beleuchtung betrachtet. Es ist verständlich, daß bei sehr hoher Vergrößerung möglichst ebene Flächen vorliegen müssen, andernfalls das Auflösungsvermögen, die Tiefenschärfe, nicht ausreicht.

Bei stark körnigen Niederschlägen, einzelnen Poren oder Knospen bedient man sich am vorteilhaftesten einer biokularen Vergrößerungslupe, die auch bei 60facher Vergrößerung die Oberfläche infolge der stereoskopischen Betrachtung wunderbar plastisch erscheinen läßt. Einschlüsse und Poren in fehlerhaften, beispielsweise nicht oder kaum polierbaren Niederschlägen, feinste Haarrisse in Chromniederschlägen, Ausgangspunkte für Korrosionsangriffe usw. sind hiermit einwandfrei feststellbar. Auch der Querschliff wird nach geeigneter Anätzung zur Erforschung der Kristallstruktur herangezogen, da wir mit seiner Hilfe in vielen Fällen die Ursache für eine Knospenbildung erkennen können.

Glanz- und Reflexionsmessungen z. B. an Glanznickel- oder Zinkniederschlägen, desgleichen bei der Glanzeloxierung bei Reflektoren, Spiegeln oder anderen Gegenständen mit Hilfe von lichtelektrischen Photometern[1]) gehören gleichfalls zu den Erfordernissen der neuzeitlichen Forschung[2]).

F. Jentsch[3]) empfahl eine optische Bestimmung der Rauhigkeiten von Metallflächen mit Hilfe eines an der Metalloberfläche reflektierten Lichtstrahles.

M. Schlötter und H. Schmellenmeier[4]) stellten gewisse Beziehungen zwischen dem Glanz und der Porosität galvanischer Niederschläge fest.

Schließlich gehört auch die betriebsmäßige Kontrolle von Chromniederschlägen auf Nickel zu dieser Reihe von Prüfmethoden. Ungedeckte oder durchpolierte Stellen lassen sich beispielsweise hinter einem mit weißem Nessel oder Seidenpapier bespannten Lichtschirm gut voneinander unterscheiden. Selbstverständlich können auch Mattierungsgrade bei angeschliffenen, gebürsteten, mattgeschlagenen oder chemisch gebeizten Flächen mit Hilfe solcher Reflexionsmesser gut zahlenmäßig erfaßt werden, sofern die letzteren ausreichende Empfindlichkeit aufweisen.

---

[1]) Vgl. R. Springer: Z. Elektrochem. 46 (1940) S. 3/13.

[2]) Eines der bekanntesten Beispiele für die Auswirkung des Grundmetalles auf die Reflexion finden wir bei der Verchromung auf Nickel-, Kupfer-, Messing- und Eisenflächen. Eingehende Untersuchungen über selektive Reflexion bestimmter Wellenlängen brachte L. Cinamon: Metal Ind., N. Y. 37 (1939) S. 111/4.

[3]) Z. techn. Phys. 7 (1926) S. 310/2.

[4]) Oberflächentechn. 15 (1938) S. 129/31.

## VI. Mechanische Prüfung.

Die mechanischen Prüfmethoden beziehen sich nicht allein auf die erzeugten Schutzschichten, z. B. ihre Haftfestigkeit und Härte, sondern auch auf Veränderungen des Grundmetalles. In den vorhergehenden Abschnitten wurde auf diese Sondererscheinung schon mehrfach hingewiesen.

### 1. Prüfung auf Haftfestigkeit, Sprödigkeit, Geschmeidigkeit.

Das Festhaften der galvanischen Niederschläge kann nach W. E. HUGHES[1]) auf mechanischer, physikalischer und schließlich auch metallurgischer Wirkung beruhen. Die mechanische Bindung wird um so besser sein, je rauher die Oberfläche des Grundmetalles vor der Galvanisierung war. Um das Verankern der Niederschläge zu erleichtern, benutzt man daher vielfach ein Vorbeizen der Oberfläche, in einzelnen Fällen auch eine Aufrauhung durch Sandstrahlblasen. Physikalische Kräfte, z. B. solche atomarer oder molekularer Art, die die Haftung auf dem Grundmaterial bewirken, erörterten W. BLUM und G. B. HOGABOOM[2]). Diffusions- bzw. Legierungsvorgänge wurden in verschiedenen Fällen beobachtet[3]), wenn auch die letzteren selten bei normalen Temperaturen auftreten. Grundbedingung ist hierbei, daß die beiden Metalle überhaupt Legierungen miteinander bilden.

Die Ursachen für ein Nichthaften der Niederschläge können nach HUGHES folgende sein:

1. Ungeeignete oder unzureichende Vorbereitung des Arbeitsstückes: mangelhafte Entfettung, Trockenwerden vor dem Einhängen in das galvanische Bad, Oxydanlauf.
2. Chemische oder physikalische Eigenarten des Grundmetalles und des Elektrolyten. Das Grundmetall konnte mit dem Elektrolyten bis zum Einsetzen der Metallabscheidung reagieren, ein edleres Metall auf rein chemischem Wege zur lockeren Ausscheidung bringen. Bildung von Oxydschichten oder schwer löslichen Salzen.
3. Strukturfehler des Grundmetalles: Poren und Risse, in denen sich Fett beim Vorpolieren oder Lösungsreste aus den Vorreinigungsbädern festsetzen konnten.
4. Fehler in dem abgeschiedenen Metall: zu hoher Wasserstoffgehalt, Mitabscheidung von Fremdmetallen oder Kolloiden, die eine spröde Struktur des Niederschlages verursachen.

Die einfachste Prüfmethode zur Feststellung der Haftfestigkeit von galvanischen Niederschlägen ist die Biegeprobe[4]). An Hand eines beispielsweise vernickelten, etwa 0,3 mm starken Stahlblechstreifens überzeugt man sich durch eine scharfe Biegung um 180° von der einwandfreien Bindung des Niederschlages mit dem Grundmetall. An Zinküberzüge auf Blechen oder Bandeisen bzw. Bandstahl wird die Forderung gestellt, daß beim engen Falzen oder Zusammenschlagen und Wiederaufbiegen die Zinkschicht sich weder ablösen noch rissig werden darf. Bei galvanisierten Blechen für die Spielwarenindustrie, aus denen die Einzelteile vielmals unter Verformung herausgestanzt werden, ist diese unbedingte Haftfestigkeit von großer Bedeutung. An lange gelagerten vernickelten Zinkblechen ist zuweilen ein erheblicher Rückgang der Haftfestigkeit festgestellt worden.

---

[1]) Metal Ind., Lond. 32 (1928) S. 393/5, 441/3, 467/9.
[2]) Principles (SV.); siehe auch G. ELSSNER: Galvanotechnik (SV.) S. 50.
[3]) W. G. TRAUB: Trans. Amer. electrochem. Soc. 42 (1922) S. 55/62.
[4]) A. W. HOTHERSALL u. G. E. GARDAM: J. Electrodepositors' techn. Soc. 14 (1937/8) S. 73/84.

Eine Tiefziehprobe am Versuchsblech mit Hilfe des Erichson-Apparates (Abb. 598) gibt besten Aufschluß über die Haftfestigkeit oder zugleich eventuelle Veränderungen in der Tiefziehfestigkeit des Bleches durch aufgenommenen Wasserstoff. Locker sitzende Niederschläge werden bei dieser Beanspruchung sofort, wie die Abb. 599 und 600 veranschaulichen, „aufblättern", harte Niederschläge feine Risse erhalten. Es ist verständlich, daß nach einer solchen Dehnungsbeanspruchung der rissige, galvanische Niederschlag nicht mehr dicht ist und an derartigen Stellen die Korrosion sehr bald einsetzen wird.

Abb. 598.

Weitere Mittel zur Feststellung der Haftfestigkeit, besonders an starken Werkstücken, sind die Feilprobe und die Schlagprobe. Mit Hilfe einer nicht zu feinen Feile führt man Striche gegen die Niederschlagskante aus oder man hämmert und verformt durch Schmieden oder Auswalzen, beispielsweise rohrähnliche Prüfstücke in der abgebildeten Weise (Abb. 601).

Bei mangelhafter Bindung werden sich die Niederschläge bei dieser Beanspruchung unbedingt ablösen. Sobald im späteren Gebrauch stärkere Erwärmungen auftreten, wie z. B. bei Bügeleisen, Kochtöpfen oder anderen Geräten, bringt eine probeweise Erhitzung sicheren Aufschluß über die zu erwartende Bewährung.

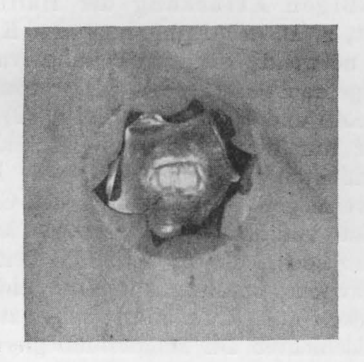


Abb. 599.

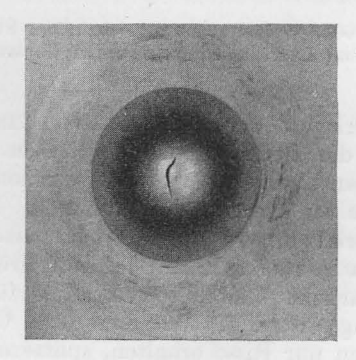


Abb. 600.

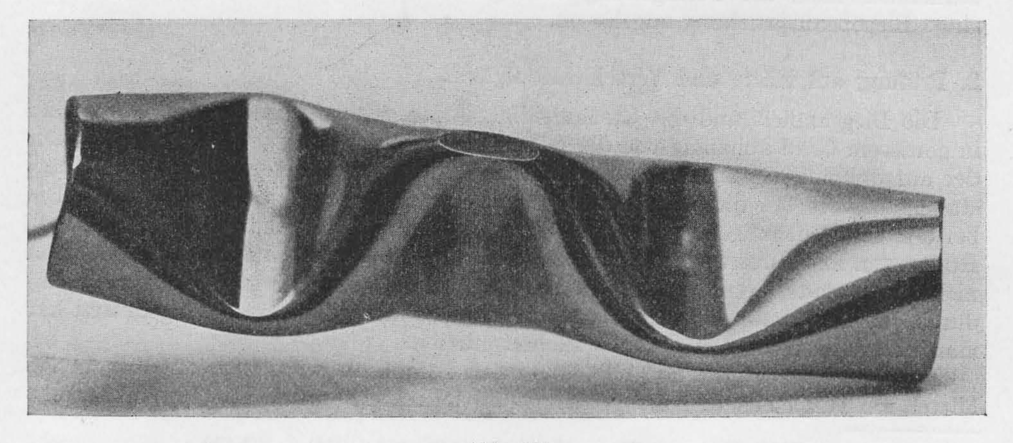


Abb. 601.

Drähte und Bandmaterial, die zu Geflechten, Drahtseilen oder Umwicklungen benutzt werden, prüft man durch wechselseitiges Hin- und Herbiegen bis zum Bruch oder dadurch, daß man beispielsweise den Draht über einen Dorn vom Durchmesser des Drahtes zu einer Spirale von etwa 20 dicht aneinander liegenden Windungen wickelt oder direkt auf Torsion durch Verwindung um seine Längsachse beansprucht. Bei dieser überaus scharfen Prüfung wird sich die Qualitätsverarbeitung ohne weiteres erweisen (Abb. 602). Schließlich sei noch eine bei der Auswertung von Lackanstrichen benutzte Prüfmethode erwähnt, die gleichfalls zur Kontrolle auf die Haftfestigkeit galvanischer Niederschläge angewandt werden kann: Mit einem geeigneten Werkzeug werden sich kreuzende Linien in die Prüfstückoberfläche eingraviert und bedecken eine bestimmte Fläche. Der Abstand zwischen den Linien soll 3 mm betragen und ihre Tiefe so sein, daß der elektrolytische Niederschlag durchschnitten wird. Das gleiche wird an drei verschiedenen Stellen wiederholt: Die Haftfestigkeit gilt als einwandfrei, wenn hierbei an keiner Stelle ein Abblättern auftritt.

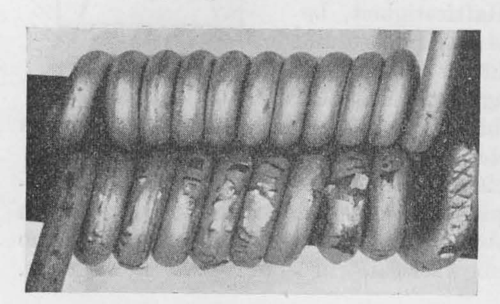


Abb. 602. Wickelprobe mit verzinkten Stahldrähten (oben: einwandfreier, unten: abplatzender Niederschlag).

Systematische Versuche zur zahlenmäßigen Erfassung der Haftfestigkeit, z. B. der Ermittlung der Kräfte, die notwendig sind, um einen galvanisch aufgebrachten Niederschlag von der Unterlage abzureißen, stellten BURGESS, OLLARD und HOTHERSALL (1931/2) an[1]). Für die Betriebskontrolle dürften sich aber nur die vorstehend geschilderten Proben eignen. Bei den oxydischen Schutzschichten genügt gleichfalls die Biegeprobe an Blechen oder Drähten. Das Haftvermögen aller dieser in das Grundmaterial hineinwachsenden Oxydschichten ist vorzüglich. Andererseits ist die Härte z. B. bei Eloxalschichten größtenteils so hoch, daß die Biegefähigkeit sehr beschränkt bleibt, sofern nicht für Sonderzwecke besonders weiche Schichten erzeugt werden. Während die Oxydschichten auf Aluminium beim starken Biegen nur Risse erhalten, splittern die Oxydschichten auf Magnesiumlegierungen zum Teil völlig ab. Aus diesen Gründen wird die elektrolytische Oxydation ausschließlich nach der Formgebung durchgeführt und anschließend nur ganz geringe Biegebeanspruchung zugelassen.

## 2. Prüfung auf Härte und Verschleißfestigkeit.

Die Biegsamkeit und die Geschmeidigkeit der galvanischen Niederschläge sind in gewissem Grad abhängig von der Niederschlagshärte. Letztere und die Zähigkeit der aufgetragenen Schutzschichten sind schließlich ausschlaggebend für die Widerstandsfähigkeit bei mechanischer Beanspruchung im praktischen Gebrauch. Die bei der Untersuchung massiver Werkstoffe üblichen Meßmethoden nach BRINELL, ROCKWELL und SHORE können für die galvanischen Niederschläge im allgemeinen nicht angewendet werden, weil die Niederschlagsdicke zu gering ist und sich dadurch das Grundmetall verfälschend auf das Resultat auswirkt. Infolgedessen hat man nach anderen Prüfmethoden suchen müssen.

Die Ritzhärteprüfung (Abb. 603) nach BIERBAUM war lange Zeit das einzige Mittel, um vergleichende Härteprüfungen anstellen zu können. Das Prinzip besteht

[1]) Siehe auch P. A. JACQUET: Trans. electrochem. Soc. 66 (1934) S. 393/426.

darin, daß ein mit höchster Präzision angeschliffener Diamant, der an einem genau ausbalancierten Waagebalken sitzt, unter einem bestimmten Druck auf der zu untersuchenden Probe aufliegt. Die letztere wird dann mit Hilfe eines Supportes, auf

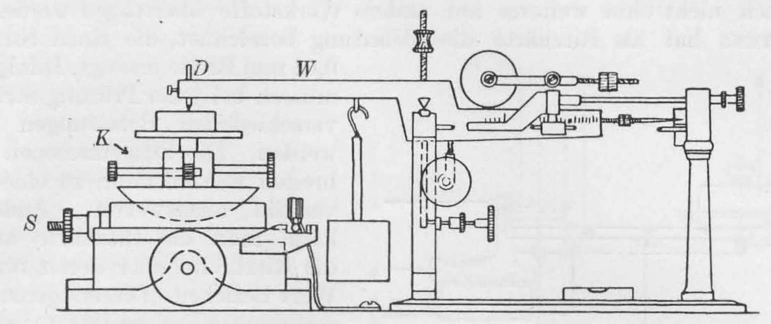



Abb. 603. Schematische Darstellung des Ritzhärte-Prüfgerätes nach A. MARTENS.

dem sie aufgespannt ist, unter dem Diamanten hindurchgezogen, während dieser sich in die Oberfläche eingräbt. Die Breite des entstehenden Risses hängt naturgemäß von der Härte des Niederschlages ab. Sie wird um so größer sein, je weicher das Metall ist. Die Ausmessung der Ritzbreite erfolgt mit Hilfe eines Mikroskopes.

Abb. 604 zeigt eine neu entwickelte Konstruktion der Firma Carl Zeiss, Jena. Der Diritest[1]) vereinigt die Ritzvorrichtung mit dem Mikroskop und erleichtert damit im Vergleich zu dem ursprünglichen Ritzhärteprüfer nach A. MARTENS[2]) die Prüfung wesentlich. Ritzvorrichtung und Beobachtungsobjektiv können durch einfache Schwenkbewegung gegeneinander ausgetauscht werden. Abb. 605 gibt eine schematische Darstellung der Ritzvorrichtung.

Der gleiche Apparat kann auch zur Durchführung von VICKERS-Härteprüfungen mit 0–200 g Belastung ausgenutzt werden. Zu diesem Zweck wird die Diamantschneide durch eine Diamantpyramide 136° ausgetauscht. Da die Ritzhärteprüfung einen Schneide-

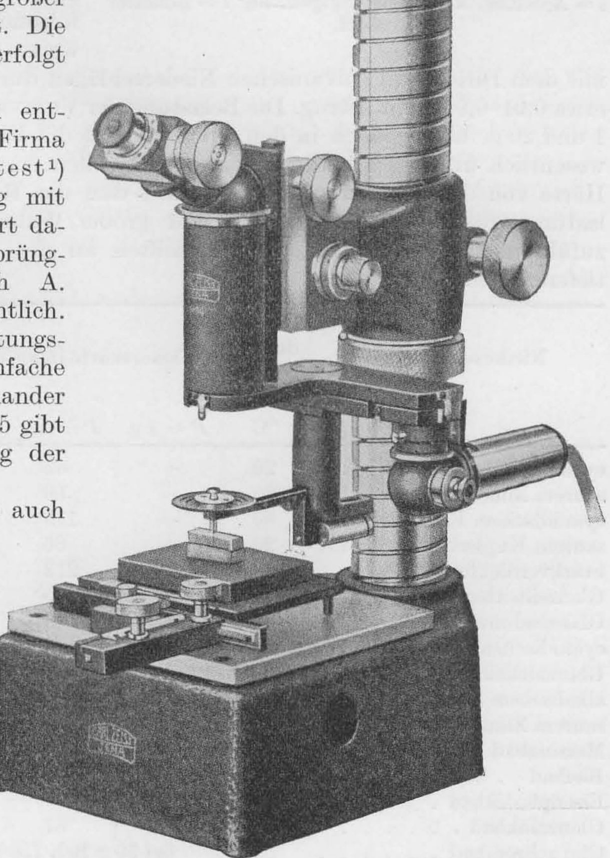


Abb. 604. Diritest von CARL ZEISS, Jena.

[1]) K. SPORKERT: Metallwirtsch. 16 (1937) S. 854/9.
[2]) A. MARTENS: Materialienkunde (SV.)

vorgang darstellt, scheint eine direkte Beziehung zur Eindruckhärte nach BRINELL oder VICKERS zunächst nicht gegeben. Eine Vergleichskurve z. B. zwischen Ritzhärte und VICKERS-Härte läßt sich zwar für einen bestimmten Fall aufstellen, der jedoch nicht ohne weiteres auf andere Werkstoffe übertragen werden kann. A. MARTENS hat als Ritzhärte die Belastung bezeichnet, die einen Strich von 0,01 mm Breite erzeugt. Infolgedessen müssen bei jeder Prüfung Striche mit verschiedenen Belastungen gezogen werden. Die ausgemessenen Strichbreiten werden dann zu einem Kurvenbild ausgewertet. Andererseits kann man die Ritzhärte auch auf die Ritzbreite oder deren reziproken Wert beziehen. Die erstgenannte Berechnungsweise gestattet jedoch zugleich das Ausmerzen von Versuchsfehlern infolge der durch die schwierige Bearbeitung des Diamanten bedingten Toleranzen für das Profil der schneidenden Spitze. Nachfolgende Tabelle gibt einige Zahlenwerte aus einer Versuchsreihe, die mit dem Diritest an galvanischen Niederschlägen durchgeführt wurde, deren Dicke etwa 0,01–0,015 mm betrug. Die Belastung der VICKERS-Pyramide variierte zwischen 1 und 20 g, blieb jedoch in den Grenzen, daß die Diagonale des Eindruckes nicht wesentlich über 10 μ maß. In fast allen Fällen ergab sich eine Abhängigkeit der Härte von der Belastung in der Weise, daß die Härtewerte mit steigender Belastung größer wurden. Dies ist mit großer Wahrscheinlichkeit darauf zurückzuführen, daß die betreffenden Schichten an der Oberfläche weicher als in den tieferen Bereichen sind.

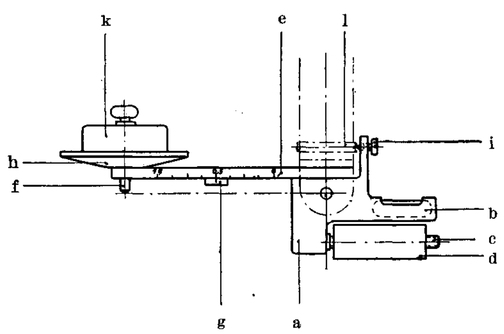



Abb. 605. a = Mittelstück, b = Libelle, c = Spindel, d = Gegengewicht, e = Hebelarm, f = Diamantschneide, g = Laufgewicht, h = Gewichtsteller, i = Anschlag, k = Belastungsgewicht, l = isolierter Stift.

| Niederschlag aus | Abscheidungstemperatur °C | Vickershärte in kg/mm² bei | | | Erforderliche Diamant-Belastung in g für Ritzbreite von | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $P = 1$ g | $P = 5$ g | $P = 10$ g | 5 μ | 10 μ |
| cyanidischem Zinkbad . . . | 20 | — | 85 | 96 | 3,4 | 10,1 |
| saurem Zinkbad . . . . . . | 20 | — | 56 | 48 | 1,8 | 6,8 |
| cyanidischem Kupferbad . . | 30 | — | 115 | 120 | 4,0 | 13,6 |
| saurem Kupferbad . . . . . | 20 | — | 86 | 90 | 2,5 | 8,1 |
| Starkvernicklungsbad . . . | 40 | — | 212 | 242 | 10,0 | 39,0 |
| Glanzsilberbad . . . . . . | 20 | — | 65 | 70 | — | — |
| Glanzcadmiumbad . . . . . | 20 | 38 | 43 | — | 1,5 | 5,3 |
| cyanidischem Silberbad . . | 20 | 59 | 76 | — | 2,3 | 8,5 |
| Glanznickelbad . . . . . . | 20 | — | 440 | 390 | 17,5 | 63,0 |
| alkalischem heißem Zinnbad | 90 | 11,5 | — | — | 0,5 | 1,5 |
| saurem Zinnbad . . . . . . | 20 | 7,3 | 93 | — | 0,5 | 1,4 |
| Messingbad . . . . . . . . | 30 | — | 162 | 192 | 5,3 | 16,0 |
| Bleibad . . . . . . . . . | 20 | 8,4 | — | — | 0,4 | 1,2 |
| Eisenplastikbad . . . . . . | 90 | 6,4 | — | — | — | — |
| Glanzzinkbad . . . . . . . | 20 | — | 87 | 94 | 3,5 | 13,5 |
| Glanzchrombad . . . . . . | 55 | bei 50 g Bel. 750–895 | | | 33,0 | 120,0 |
| Eloxalbad . . . . . . . . | 20 | bei 50 g Bel. 350–420 | | | 16,0 | 35,0 |

Die graphische Darstellung Abb. 606 gibt eine Übersicht über die gemessenen Höchstwerte der VICKERS-Härte in kg/mm². Gleichzeitig sind die Durchschnittswerte bei verschiedenen Belastungen gestrichelt eingezeichnet. Man erkennt, daß die Schwankungen um den Mittelwert prozentual fast gleich groß sind. Die schwarzen Felder in der graphischen Aufzeichnung geben die Diamantbelastung an, die bei der Durchführung der Ritzhärteprüfung zur Erzielung einer Ritzbreite von 5 μ

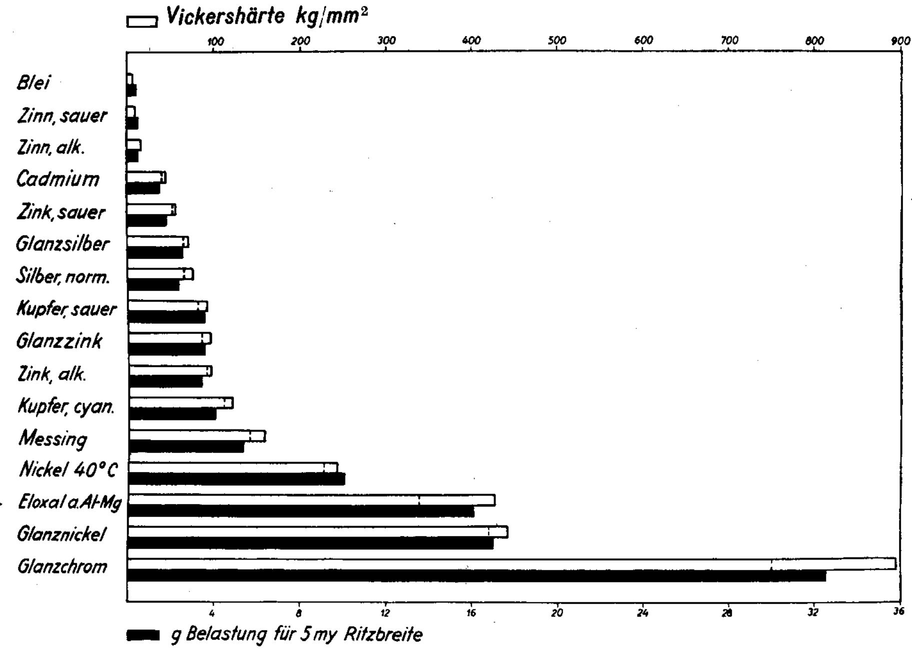


Abb. 606.

erforderlich war. Aus dieser Gegenüberstellung zwischen VICKERS-Härte und Ritzbreite ergibt sich eine augenfällige Übereinstimmung der Härtegrade. Abb. 607 veranschaulicht das bei der Ritzhärteprüfung aufgenommene Diagramm an Hand einiger Niederschlagsproben.

Grundbedingungen für einwandfreies Ablesen der Ritzbreite sind selbstverständlich eine möglichst glatte oder polierte Oberfläche des Prüfstückes und entsprechend sauberer Anschliff der Diamantenschneide.

W. EHRENBERG[1]) hat sich eingehend mit der quantitativen Beziehung zwischen Ritzhärte und Druckhärte befaßt. Die Druckhärte wurde als Last je Einheit der Ruhefläche definiert. Seine Berechnungen führten zu dem Ergebnis, daß man die Ritzhärte ebenso in kg/mm² ausdrücken kann, wenn man sie als Last je Einheit der Gleitfläche definiert. Die Größe der Gleitfläche ist naturgemäß von der Gestalt der ritzenden Spitze abhängig, die teils als Kegel, teils als dreiseitige Pyramide ausgebildet wird. Die geometrischen Berechnungen ergeben, daß bei kegelförmigem Ritzkörper die Gleitfläche gleich der halben Ruhefläche ist und die Ritzbreite $b$ an die Stelle des Eindruckdurchmessers $d$ tritt. Bei einer Kegelspitze vom Öffnungswinkel $\gamma$ und der Belastung $P$ gilt daher:

$$\text{Ritzhärte } (H_R) = \frac{P}{{}^1/_2\,(b/2)^2\,\pi/\sin(\gamma/2)} = \frac{8\,P\sin(\gamma/2)}{b^2\,\pi} \tag{53}$$

[1]) Z. Metallkde. 32 (1940) S. 22; 33 (1941) S. 22/4.

entsprechend dem Ausdruck für die

$$\text{Druckhärte } (H_D) = \frac{P}{(d/2)^2\,\pi/\sin(\gamma/2)} = \frac{4\,P\sin(\gamma/2)}{d^2\,\pi}. \tag{54}$$

Bei der Berechnung der Gleitfläche von Spitzen mit eckigem Querschnitt ist der Winkel zwischen Kante und Gleitrichtung einzubeziehen. Bei einer gleich-

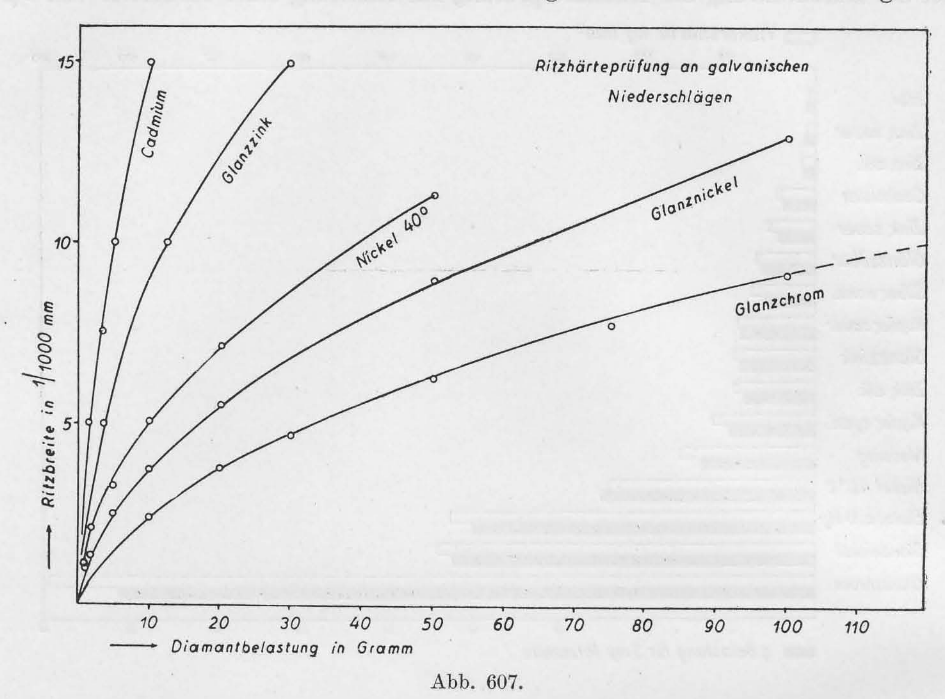



Abb. 607.

seitig dreieckigen Diamantpyramide z. B. beträgt die Gleitfläche beim Gleiten in Flächenrichtung $^1/_3$, beim Gleiten in Kantenrichtung $^2/_3$ der Ruhefläche.

In Abb. 606 sind auf der Horizontalen die errechneten Druckbelastungen aufgetragen, die zu einer gleichen Ritzbreite bei gleicher Gleitrichtung der Diamantpyramide führten. Diese Werte wären demnach nur mit einem Faktor, der von der Gleitfläche des Diamanten abhängig ist, zu multiplizieren, um die Ritzhärte ($H_R$) zu ergeben.

Eine Umrechnung konnte bei dieser Versuchsreihe nicht stattfinden, weil die einzelnen Daten der Ritzapparatur nicht bekannt waren. Immerhin ist auch schon aus der graphischen Darstellung und vorstehenden Ausführungen zu entnehmen, daß sich die Ritz-

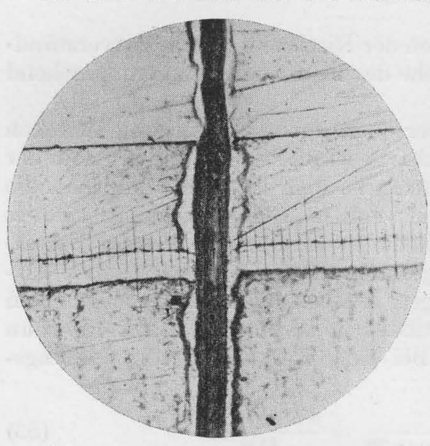



Abb. 608. Aufnahme einer Ritzprobe. 5 g Belastung. 390 ×.

härte der Druckhärte quantitativ gegenüberstellen läßt. W. EHRENBERG hat ferner darauf hingewiesen, daß die Ritzhärte und Druckhärte nicht bei allen Werkstoffen übereinstimmen müssen und daß diese Unterschiede bedingt sind durch

1. den Widerstand gegenüber gegenseitigen Verschiebungen der Gefügebausteine = Widerstand gegen das Eindrücken eines Prüfkörpers,
2. den Widerstand gegen das Losreißen von Gefügebausteinen = Widerstand gegen das Ritzen.

Je einheitlicher der Werkstoff ist, desto mehr überwiegt sein Widerstand gegen eine Zerstörung seiner Einheit durch Losreißen von Teilen über den Widerstand gegen bloße Verformung unter Wahrung der Einheit. Grenzfall in dieser Richtung ist die Flüssigkeit. Da beispielsweise Glas, Plexiglas und frische Lacküberzüge als „starre Flüssigkeiten" anzusehen sind, ist es verständlich, daß bei diesen Werkstoffen die Ritzhärte erheblich über der Druckhärte liegt, während bei polykristallinen Legierungen beide Größen sich etwa die Waage halten. Den letzteren sind praktisch auch die galvanischen Metallüberzüge gleichzustellen.

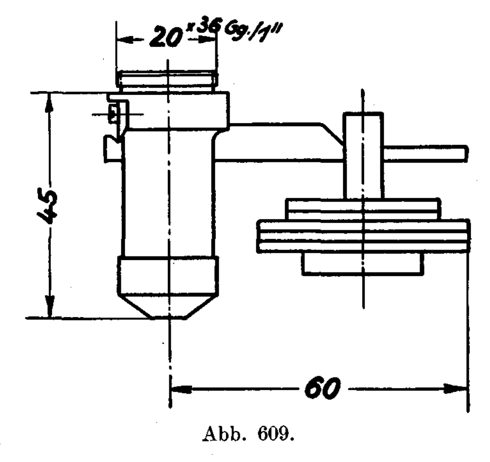


Abb. 609.

An Hand verschiedener Untersuchungen konnte W. EHRENBERG nachweisen, daß die Ritzhärte bei höheren Belastungen im allgemeinen etwas über der Druckhärte liegt. Mit abnehmender Belastung nähern sich zunächst beide Werte, um dann bei weiterer Verringerung der Last wieder stark auseinanderzugehen. Die Härtewerte schießen dabei zumeist wesentlich über ihre bei höheren Belastungen gemessenen Daten hinaus, und zwar die Ritzhärte nach oben, die Druckhärte nach unten. Diese Erscheinung wird auf einen Einfluß der Kristallkorngröße oder eventuell vorhandener Oberflächenschichten auf den metallischen Werkstoffen zurückgeführt. Infolgedessen werden sich auch zwischen glatt gewalzten Metalloberflächen und solchen, die vorher z. B. an der Schwabbel poliert wurden, gewisse Unterschiede einstellen.

Einen ähnlichen Kleinhärteprüfer in Form eines Mikroskopansatzes entwickelte die Firma Schopper, Leipzig, dessen Prinzip durch Abb. 609 dargestellt wird.

Diese einfache Meßeinrichtung besteht aus einem Gehäuse, einem VICKERS-Diamanten mit 136° Flächenwinkel und einem Hebel mit Belastungsgewichten von 50–500 g. Das Gehäuse hat Form und Größe eines Objektives, besitzt einen Gewindeansatz und wird in den Revolver eines vorhandenen Mikroskopes eingeschraubt. Der Prüfdiamant erhält seine Führung in dem Gehäuse und wird von oben durch einen Hebel belastet. Sobald die Prüfeinrichtung am Revolver eingeschwenkt ist, so daß also ihre Achse mit derjenigen des Mikroskops zusammenfällt, kann sie durch den Trieb des Mikroskopes gehoben und gesenkt und auf die zu untersuchende, auf dem Mikroskoptisch liegende Probe aufgesetzt werden. Die Diamantspitze dringt dabei entsprechend der am Hebelarm angehängten Belastung mehr oder weniger tief ein. Nach Entlastung der Diamantspitze, d. h. nach dem Hochbewegen des Tubus, wird der Revolver wieder ausgedreht und das Objektiv zur Beobachtung eingeschwenkt. Da das Prüfstück hierbei seine Lage nicht verändert, erscheint die Eindruckstelle der Diamantspitze sofort im Sehfeld. Die Prüfstücke müssen dabei eine möglichst ebene Oberfläche aufweisen und genau senk-

recht zur optischen Achse aufgelegt werden. Sobald der Eindruck nicht vollkommen quadratisch erscheint, werden nicht die Diagonalen; sondern die Seiten $a$ und $b$ ausgemessen. Der beschriebene kleine Härteprüfer eignet sich nur für vergleichende Härteprüfungen an solchen Teilen, die auf den Mikroskoptisch noch aufgelegt werden können. Eine nur wenig abgeänderte Bauart ermöglicht aber auch Messungen an den großen Metallmikroskopen, bei denen sich der Objekttisch über dem Objektiv befindet.

Die sonst übliche Kugeldruckprobe nach BRINELL[1]) läßt sich nur bei sehr starken Niederschlägen, wie sie z. B. in der Kupfer- und Nickelgalvanoplastik Verwendung finden, ausnutzen. Bei ihrer Durchführung wird die Belastung in kg ermittelt, die notwendig ist, um eine Kugel von bestimmtem Durchmesser in die Oberfläche einzudrücken. Der Kugeleindruck in Form einer runden Kalotte wird unter dem Mikroskop ausgemessen (Abb. 610).

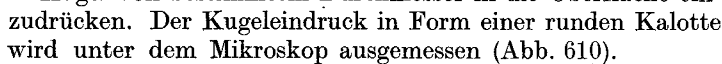


Abb. 610.

Bedeuten $D$ Kugeldurchmesser in mm, $P$ Belastung der Kugel in kg, $d$ Durchmesser der Eindruckfläche in mm, so wird die Kugeldruck- oder BRINELL-Härte $H_B$ berechnet aus der Formel:

$$H_B = \frac{2\,P}{\pi \cdot D \cdot (D - \sqrt{D^2 - d^2})}\ [\mathrm{kg/mm^2}]. \qquad (55)$$

Bei der VICKERS-Härteprüfung[2]) (DVM-Prüfverfahren 133) wird nicht wie beim BRINELL-Verfahren eine Kugel, sondern eine vierseitige Diamantpyramide von 136° Flächenwinkel[3]) benutzt. Hierbei ist im Gegensatz zur Kugel die Oberfläche der eingedrückten Pyramide immer verhältnisgleich der Eindrucktiefe und der aufgewendeten Belastung. Die VICKERS-Härte ist also nicht abhängig von der gewählten Belastung: Die Diamantpyramide wird in die möglichst polierte Fläche langsam in etwa 15 Sekunden eingedrückt und die Belastung wie beim Kugeldruckversuch auf ihrem Endwert belassen. Die Belastung darf nicht zu schnell aufgegeben werden, da man sonst, besonders bei harten Werkstoffen, zu kleine Härtewerte erhalten kann. Es entsteht ein quadratisch erscheinender Eindruck, dessen Seitenlänge unter dem Mikroskop ausgemessen wird. Für die normalen VICKERS-Härteprüfer gilt hinsichtlich der Anwendbarkeit zur Härtebestimmung an galvanischen Niederschlägen das gleiche wie für die BRINELL-Härteprüfer, d. h. sie besitzen eine zu geringe Empfindlichkeit. Dieser Nachteil wurde durch Verfeinerung der Apparate beseitigt, so daß, wie erwähnt, Geräte in dieser Sonderausführung bei den hier interessierenden, relativ dünnen galvanischen Niederschlägen angewendet werden können.

Die VICKERS-Härte $H_V$[4]) errechnet man aus der Diagonale $d$ (mm) des mit der Belastung $P$ (kg) erzeugten Eindruckes der Diamantpyramide nach

$$H_V = \frac{P \cdot 1{,}854}{d^2}\ [\mathrm{kg/mm^2}]. \qquad (56)$$

Sobald die Druckbelastung bei der Durchführung dieser Art Härtebestimmung im Verhältnis zur Stärke des Niederschlages zu groß ist, werden beträchtliche Abweichungen der bei den einzelnen Belastungen gemessenen Werte erhalten. Sobald das Grundmaterial z. B. weicher als der galvanische Niederschlag ist, tritt mit steigender Belastung ein Härteabfall ein, aus dem man indirekt auf die Schichtstärke schließen kann. Für die Bestimmung der Oberflächenhärte sehr dünner

[1]) Nach DIN 1605, Blatt 3.
[2]) U: Metallwarenid. 39 (1941) S. 51/3, 98/105; DIN-Vornorm A 133 (Entwurf).
[3]) Flächenwinkel = Winkel zwischen den Mittellinien zweier gegenüberliegender Pyramidenflächen.
[4]) Man findet auch die Bezeichnung $VH$ oder $H_P$ ($P$ = Pyramidenhärteprüfung).

galvanischer Niederschläge, z. B. der Hartchromschichten unter 0,15 mm Dicke, ist die kleinste Laststufe von 1 kg, die bei den normalen VICKERS-Härteprüfapparaten angewendet wird, noch zu groß.

Bei Niederschlägen von 0,01 mm Stärke soll die Belastung etwa 0–200 g betragen, für 0,02–0,06 mm etwa 450 g. Bei 0,2 mm Stärke wählt man eine Belastung von 3 kg und bei 0,5 mm Stärke eine solche von etwa 10 kg. Die Dicke einer Chromschicht soll mindestens 7mal so groß sein wie die durch die Drucklast $P$ erzeugte Eindrucktiefe, da sonst nicht die Oberflächenhärte der Chromschicht, sondern Härtewerte zwischen der Härte des Grundmaterials und derjenigen der Chromschicht gemessen werden[1]).

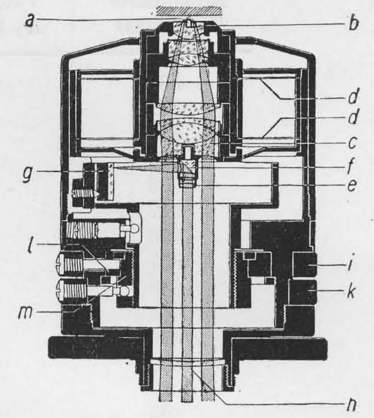



Abb. 611. Schnitt (schematisch) und Strahlengang des Mikrohärteprüfers Zeiss D 30.
$a$ = Prüfdiamant, $b$ = Frontlinse, $c$ = Hinterlinse, $d$ = Scheibenringfedern, $e$ = Hilfsobjektiv, $f$ = Spiegel, $g$ = Lastanzeige-Skala, $h$ = Korrektionslinse, $i$, $k$ = Rändelringe, $l$ = Exzenter der Scharfeinstellung, $m$ = Mutter der Nullpunkteinstellung.

Die Firma Carl Zeiss, Jena, hat außer dem bereits angeführten ein noch empfindlicheres Gerät entwickelt, bei dem die Diamantspitze und die Optik in einem Mikroskoptubus vereinigt sind. Auf diese Weise war es möglich, nach der mikroskopischen Betrachtung der Werkstückoberfläche den Eindruck unter Beibehaltung der mikroskopischen Achse auf genau eingestellte Punkte des Blickfeldes, z. B. bestimmte Kristalle oder schmale Niederschlagsquerschnitte, anzubringen.

H. HANEMANN und E. O. BERNHARDT[2]) brachten in einer Arbeit über diesen Mikrohärteprüfer ausführliche Einzelheiten über die Schwierigkeiten beim Zusammenbau dieses Prüfobjektives und insbesondere auch über die Art des zum Ausmessen der Eindrücke besonders entwickelten Okulars, das mit einer Mikrometerspindel und zwei gegenläufig bewegten Strichplatten ausgerüstet ist. Auf den Strichplatten befinden sich zwei Winkelfiguren, die sich in der Nullstellung des Mikrometers zu einem Fadenkreuz ergänzen, während sie in jeder anderen Stellung ein Quadrat von meßbarer Größe bilden. Das Fadenkreuz dient fernerhin als Ablesemarke für die Skala der Lastanzeige, deren Größenaufnahme zwischen 0,2 und 100 g liegt. Der Eindruck des Diamanten wird durch eine Bewegung des Mikrotubus gegen die zu untersuchende Probe herbeigeführt, wozu gleichfalls wieder die Feintriebschraube des Mikroskopes benutzt wird.

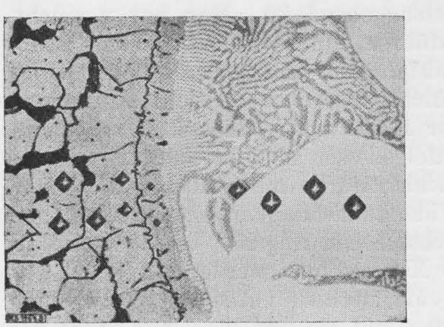


Abb. 612. 400 ×.

Abb. 611 und Abb. 612 aus der erwähnten Arbeit geben einen Überblick über einen solchen Mikrohärteprüfer Zeiss D 30 und eine Oberflächenaufnahme mit Eindrücken der Diamantspitze an verschiedenen Stellen einer angeschliffenen Probe.

Dieses jüngste Verfahren, die Pyramiden-Härteprüfung nach VICKERS, scheint berufen zu sein, eine vom weichsten bis zum härtesten Werkstoff gültige Standard-

[1]) R. BILFINGER: Hartverchromungsverfahren (SV.).
[2]) Z. Metallkde. 32 (1940) S. 35/8.

härteskala zu liefern. Die Tabelle auf S. 1148 und Abb. 606 brachten bereits Zahlenwerte über die VICKERS-Härte einiger galvanischer Niederschläge.

Über die gegenseitigen Beziehungen zwischen BRINELL-Härte, VICKERS-Härte, ROCKWELL-Härte und SHORE-Härte orientiert die folgende Tabelle[1]).

| Brinellhärte $H_B$ 10/3000 | Vickershärte $H_V$ 10–30 kg | Rockwellhärte Rc 150 kg | Shorehärte |
|---|---|---|---|
| 560 | 625 | 55 | 78 |
| 571 | 644 | 56 | 80 |
| 583 | 664 | 57 | 81 |
| 594 | 684 | 58 | 83 |
| 606 | 706 | 59 | 84,5 |
| 617 | 727 | 60 | 86 |
| 626 | 748 | 61 | 87 |
| 637 | 770 | 62 | 89 |
| 649 | 800 | 63 | 90,5 |
| 660 | 830 | 64 | 92 |
| 670 | 862 | 65 | 94 |
| 680 | 898 | 66 | 95 |
| 689 | 935 | 67 | 96,5 |
| 696 | 980 | 68 | 98 |

Bei den Oxydschichten auf Aluminium ist die Durchführung der Eindruckhärtemessungen und auch der Ritzhärteprüfung mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, da diese Schichten durchsichtig sind und sich die äußeren Umrandungen des Eindruckes oder des Ritzes schwer feststellen und ausmessen lassen, es sei denn, daß man eine Dunkelfeldbeleuchtung oder eine vorherige Ausfärbung der Schicht zu Hilfe nimmt.

Die Beanspruchungen der Oberflächen bei der mechanischen Abnutzung sind nun die verschiedenartigsten. Sie werden teils vertikal (Druck), teils parallel zur Oberfläche (Reibung) wirken. Hieraus geht schon hervor, daß die Härte des Niederschlages, die wir nach vorstehenden Methoden durch senkrecht wirkende Mittel erfassen konnten, nicht allein ausschlaggebend ist. Man hat versucht, besondere Verschleißprüfmethoden einzuführen, um auch diese Art der Beanspruchung bei der Prüfung auf die Widerstandsfähigkeit erfassen zu können[2]).

Die Widerstandsfähigkeit einer Schutzschicht gegen mechanische Abnutzung (Verschleiß) ist nicht nur abhängig von der Härte und Zähigkeit der Schicht, sondern vor allem auch von ihrer Stärke. Infolgedessen muß bei der Auswertung der einzelnen Prüfungsergebnisse auch die Schichtstärke mit einbezogen werden. Hierdurch erhält man dann Werte, die die Widerstandsfähigkeit einer Schicht von 1 $\mu$ Stärke gegen eine bestimmte Art des mechanischen Angriffes angeben und als spezifische Verschleißfestigkeit nach Methode X bezeichnet werden.

W. MAUKSCH und N. BUDILOFF[3]) haben eine Methode entwickelt, bei der ein Hartmetallstift unter bestimmtem Druck (300 g) auf ein und derselben Stelle der Probe so lange reibt, bis das Unterlagsmetall freigelegt ist. Zu diesem Zwecke wird die Probe auf einen horizontal gleitenden, durch einen Motor in oszillierende Bewegungen gesetzten Schlitten aufgespannt und unter dem Hartmetallstift, der

[1]) Siehe auch Tabelle 4 im Tabellenteil des Anhangs.

[2]) Eine gute Zusammenstellung aller Methoden der Härteprüfung siehe GMELIN: Eisen C (SV.); vgl. auch W. TONN: Z. Metallkde. 29 (1937) S. 196/8.

[3]) Aluminium 19 (1937) S. 298/302.

an einem Hebelarm frei schwingend auf der Probe lastet, in raschem Tempo hin- und hergeführt.

Die Methode wurde in erster Linie für die Untersuchung von nichtleitenden Schutzschichten ausgebildet. Der Hartmetallstift wird dabei mit dem einen Pol einer Stromquelle, die Probe selbst mit dem anderen unter Zwischenschaltung eines Relais verbunden. Solange das Metall noch von einer Oxydschicht bedeckt ist, wird diese infolge ihres Isolationsvermögens den Stromdurchgang verhindern. Im Augenblick der Freilegung des Grundmetalles findet hingegen Stromdurchgang und damit Betätigung des Relais statt, wodurch der Antrieb für die ganze Apparatur ausgeschaltet wird. Ein Zählwerk gestattet die Ablesung der angewandten Hubzahl, die dann durch die zuvor ermittelte Stärke der Schicht in mm geteilt, den spezifischen Verschleißschutzwert angibt. Durch gleichzeitiges Einspannen von 4 Proben kann man Fehlerquellen weitgehend ausschalten und Durchschnittswerte ermitteln.

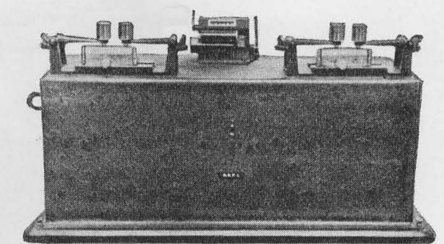


Abb. 613. Verschleiß-Prüfgerät.

R. J. PIERSOL[1]), der sich eingehend mit der Untersuchung der Widerstandsfähigkeit von Chromniederschlägen gegen mechanische Abnutzung befaßte, wählte als Vergleichswert die Zeit in Minuten, die erforderlich ist, um an einer Schleifscheibe bei gleichbleibendem Anlagedruck und gleicher Umfanggeschwindigkeit eine Schicht bestimmter Stärke durchzuschleifen.

O. NIEBERDING[2]) brachte eine ausführliche Abhandlung über die Abnutzung von Metall unter besonderer Berücksichtigung der Meßflächen von Lehren. Er wies darauf hin, daß die Abnutzung oder der Verschleiß durch den Anpressungsdruck, die Oberflächenbeschaffenheit, die Reibungswärme und den Gefügeaufbau der Materialien in erheblichem Maße beeinflußt wird. Der zu den Untersuchungen benutzte Apparat bestand aus einer in horizontaler Lage in Umlauf versetzten Scheibe, auf der das Prüfstück auflag und gleichmäßig in radialer Richtung bewegt wurde. Damit beschrieb das Prüfstück also auf der Scheibe eine archimedische Spirale. Zugvorrichtung und Scheibenantrieb waren direkt gekuppelt. Das Prüfstück mußte eine kugelförmige Prüffläche erhalten, da nach dem Vorschlag von NIEBERDING als Maß- und Vergleichswert für die Abnutzung das abgenutzte Volumen verwendet werden sollte. Dieses kann beispielsweise aus der Differenz der Gewichte des Prüfstückes vor und nach dem Versuch oder mit Hilfe des Durchmessers der Anflächung bei bekanntem Kugelradius errechnet werden.

Einige Jahre später hat K. SPORKERT[3]) unter Berücksichtigung der vorstehenden Veröffentlichungen und einiger anderer vorgeschlagen, an Stelle der planen Abnutzungsscheibe eine gußeiserne Walze zu benutzen und die zu untersuchenden Proben unter bestimmtem Druck auf die Mantelfläche der Walze aufzudrücken und durch einen Kurbeltrieb in Richtung der Walzenachse hin- und herzuführen. Die Bewegung der Proben wurde auf die Umfangsgeschwindigkeit der Walze so abgestimmt, daß stets neue Stellen der Walze bestrichen wurden. Die Prüffläche der Versuchsstücke hätte hierbei nur eine maschinengeläppte Oberfläche zu erhalten. Nach diesem Verfahren lassen sich sehr gut Untersuchungen an galvanisch aufgebrachten Überzügen oder elektrolytisch erzeugten Oxydschichten auf Leichtmetallen durchführen. Abb. 614 zeigt ein unter Anlehnung an die Angaben von

[1]) Metal Clean. Finish. 5 (1933) S. 411/4.
[2]) Berichte über Betriebswissenschaftliche Arbeiten. Bd. 5. Berlin 1930. VDI-Verlag.
[3]) Werkstattstechnik 30 (1936) S. 221/6.

SPORKERT gebautes Verschleißprüfgerät, bei dem der Antrieb für die Walze und die Hin- und Herführung der Prüfstücke fest gekuppelt sind. Die Prüfstücke werden an frei schwingenden Hebelarmen mittels mechanischer Klemmschrauben befestigt und liegen unter dem Druck dieser Hebelarme bzw. zusätzlich aufschraub-

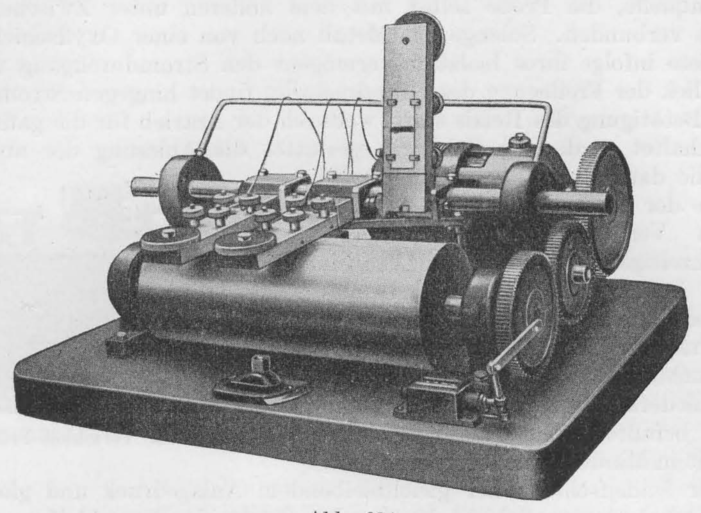
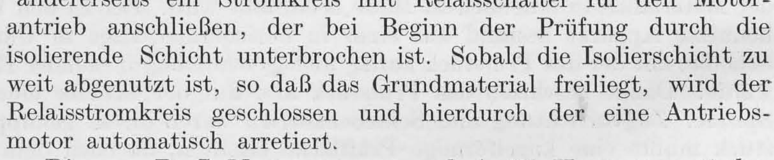


Abb. 614.

barer Gewichte auf der Zylinderoberfläche auf. Ein Zählwerk gestattet die Ablesung der Umlaufzahl des Schleifzylinders. Sofern isolierende Schutzüberzüge auf die Verschleißfestigkeit geprüft werden, läßt sich an den Hebel einerseits und die Walzenlagerung andererseits ein Stromkreis mit Relaisschalter für den Motorantrieb anschließen, der bei Beginn der Prüfung durch die isolierende Schicht unterbrochen ist. Sobald die Isolierschicht zu weit abgenutzt ist, so daß das Grundmaterial freiliegt, wird der Relaisstromkreis geschlossen und hierdurch der eine Antriebsmotor automatisch arretiert.



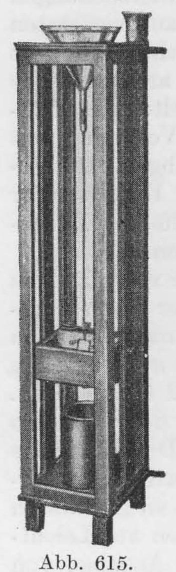


Abb. 615.

Die von D. J. MACNAUGHTAN und A. W. HOTHERSALL[1]) benutzte Schleifprobe unterscheidet sich von derjenigen PIERSOLS insofern, als nicht das Schleifmittel rotiert, sondern das cylindrisch geformte, galvanisch überzogene Prüfstück. Der nach einer gewissen Umdrehungszahl ermittelte Gewichtsverlust wurde als relativer Abnutzungswiderstand ausgewertet.

H. K. HERSCHMANN[2]) vom Bureau of Standards beschreibt eine Methode, bei der die Widerstandsfähigkeit von Chromniederschlägen auf Meßlehren dadurch geprüft wurde, daß man die Prüfstücke in einer Maschine in gespaltenen Gußeisenringen auf und ab laufen ließ, während die letzteren in Umlauf gesetzt wurden.

A. WINKLER[3]) brachte eine Methode, bei der ein feiner Sandstrahl unter einer bestimmten Fallhöhe und Düsenweite auf die zu untersuchende, in einem Winkel von 45° eingespannte Probe auftrifft (Abb. 615). Die Anzahl Gramm Sand, die für das

[1]) Metal Ind., Lond. 36 (1930) S. 321/3, 351/4.
[2]) Bur. Stand. J. Res. 6 (1931) S. 295/304, RP. 276.
[3]) K. W. FRÖHLICH: Mitt. Forsch.-Inst. Schwäb.-Gmünd 7 (1933) S. 37/44.

Durchscheuern der Deckschicht, also bis zum Freilegen des Grundmetalles benötigt wird, teilt man dann ebenfalls für Vergleichszwecke durch die Stärke der Schicht in mm. Die Methode eignet sich sowohl für die Untersuchung von verschieden gefärbten, übereinander liegenden Metallen, als auch für Abnutzungsversuche an oxydischen Schutzschichten.

R. R. Ridgway, A. H. Ballard und B. L. Bailey[1]) benutzten einen Sandstrahl, der durch ein Gebläse unter bestimmtem Druck auf die Probe aufgeworfen wird, und ziehen aus der Zeit oder der Gewichtsmenge an Sand Rückschlüsse auf die Verschleißfestigkeit.

### 3. Prüfungen auf Veränderungen des Grundmaterials (Zugfestigkeit, Dehnung, Elastizität).

Mit der Entwicklung der Galvanotechnik stiegen auch die Anforderungen an die galvanisierten Teile. Die Überzüge sollen nicht nur den gewünschten Schutz ausüben, sondern es wird auch die Bedingung gestellt, daß durch die Bearbeitung

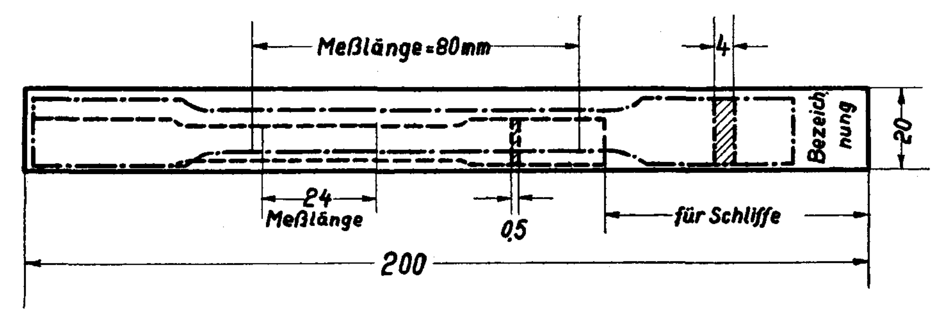



Abb. 616.

die mechanischen Festigkeitseigenschaften des Unterlagsmetalles sich nicht verändern. Eine solche Beeinflussung wird jedoch sehr leicht hervorgerufen durch die Mitabscheidung von Wasserstoff und das Hinüberdiffundieren des letzteren in das Grundmetall. Als Beispiele seien genannt Zink-, Cadmium- und Nickelüberzüge auf Stahl, wenn sie aus galvanischen Bädern unter stärkerer Wasserstoffentwicklung abgeschieden werden.

Stahldrähte können dadurch eine Einbuße an Zugfestigkeit und Torsionsfestigkeit erleiden, Stahlfedern werden brüchig infolge eines Verlustes an Elastizität, Messingteile werden durch Verquickung oder direkte Verchromung leicht brüchig, besonders wenn das Material bei der Verformung stark gereckt wurde und die Zusammensetzung des Messings nicht der eutektischen Mischung entspricht. Die Aufrechterhaltung der Zugfestigkeit und Dehnung interessierte besonders bei der Einführung des Eloxalverfahrens in der Flugzeugindustrie, da hier ein Ausgleich für einen eventuellen Rückgang dieser Werte durch Querschnittserhöhung nur auf Kosten des Gewichtes möglich gewesen wäre.

Die Zugfestigkeit wird in üblicher Weise mit Zerreißmaschinen gemessen, die heutzutage zu hoher Vollkommenheit entwickelt worden sind. Die Dehnung wird dabei über eine Meßlänge von ungefähr $11{,}3 \sqrt{F}$ gemessen, wobei $F$ den Querschnitt des Zerreißstabes darstellt. Abb. 616 zeigt die Dimensionen eines Normalmaßstabes.

[1]) Trans. electrochem. Soc. 63 (1933) S. 369/93.

Stahlfedern werden unter bestimmter Belastung, gegebenenfalls nach Wicklung um einen Dorn mit festgelegtem Durchmesser, auf die Beanspruchbarkeit hin geprüft. Nachfolgende Tabelle zeigt, daß z. B. schon die Art der Entzunderung einen großen Einfluß ausübt.

Lebensdauer von Stahlfedern.

24 mm Drahtdurchmesser über 19 mm Dorn gewickelt, Belastung 0–7,3 kg, Beizung in 27proz. Schwefelsäure bei 60°.

| Nr. | Reinigungsart | Beanspruchungszahl |
|---|---|---|
| 1 | Ohne Beizung | 11–13000000 |
| 2 | Sandstrahlgeblasen | 11–13000000 |
| 3 | Chemisch (ohne Strom) 14 Sekunden lang gebeizt | Bruch bereits bei der ersten Beanspruchung, z. T. 4500 |
| 4 | Mit Strom kathodisch gebeizt, 40 Sekunden | Bruch bei der ersten Beanspruchung |
| 5 | Anodisch mit Strom gebeizt, 40 Sekunden | 11–14000000 |

Galvanisierte Bleche kontrolliert man mit Hilfe eines Erichson-Apparates auf ihre Tiefziehfähigkeit. In gleicher Weise kann auch die Bördelprobe herangezogen werden. Verzinkte Drähte werden durch Drehung um ihre eigene Achse auf die Torsionsfähigkeit, durch mehrfaches Biegen um 180° auf ihre Bruchfestigkeit und damit zugleich auf die Haftfestigkeit der Galvanisierung geprüft. Diese Biegeprobe läßt sich natürlich auch bei Blechen ausnutzen. Weiche, sehr biegsame Bleche können dabei durch das Auftragen eines sehr harten Niederschlages schon nach wenigen Biegungen durchbrechen. Hierbei tritt jedoch eine sogenannte Scherwirkung auf, ohne daß das Grundmaterial unbedingt selbst härter oder spröder geworden sein muß. In bestimmten Fällen wird man bei sonst gleichen Bedingungen (z. B. Dornen bestimmter Stärke) die Größe des Biegewinkels als Maß für die Geschmeidigkeit eines erzeugten Überzuges einsetzen können.

Als außergewöhnliche Materialveränderung ist schließlich noch das Magnetischwerden von gehärteten Stahlteilen zu erwähnen. Diese Erscheinung läßt sich beheben durch kurze Nachbehandlung in einem Wechselstromfelde.

Die durch Beizen oder die Galvanisierung hervorgerufene Sprödigkeit kann in vielen Fällen durch Erwärmen in einem Ofen oder Ölbade wieder aufgehoben werden.

Zum Schluß sei noch auf die Prüfung des Isolationsvermögens von oxydischen Schutzschichten auf Aluminium und Magnesium oder deren Legierungen hingewiesen. Diese Probe ist besonders dort von Bedeutung, wo es auf die Herstellung von elektrisch isolierenden Schichten ankommt oder auch die Stärke derselben ohne Materialzerstörung überprüft werden soll.

## Teil III

# Die Herstellung starker Schichten (Galvanoplastik)

# A. Historischer Überblick und Allgemeines.

Wenn man nach den Uranfängen der Galvanoplastik sucht, muß man die Gräberfunde der alten Ägypter studieren. Man findet an Tongefäßen, Statuen, hölzernen Waffenspitzen oder Pfeilen, die aus diesen Gräbern stammen, häufig dünne Kupferschichten, die darauf schließen lassen, daß bereits damals die Galvanoplastik in irgend einer primitiven Form ausgeführt wurde. Diese sich hier findende Überzugsgalvanoplastik mag auf dem Wege der Ausfällung aus Metallsalzlösungen erfolgt sein, nachdem als älteste Quelle ZOSIMUS im 5. Jahrhundert erwähnt, daß man Eisen verkupfern kann, wenn man es in eine kupferhaltige Lösung einlegt. Im 15. Jahrhundert hat PARACELSUS Eisen verkupfert und Kupfer versilbert.

Auf die Möglichkeit, Kupfer durch den elektrischen Strom zu fällen, machte zuerst W. CRUICKSHANK[1]) im Jahre 1800 aufmerksam. Weiterhin hatte die Wirkung des DANIELL-Elementes W. DE LA RUE Veranlassung gegeben, Untersuchungen über die in diesem Element stattfindende Kupferfällung anzustellen, und wir finden neben vielen anderen Resultaten in einer Mitteilung des „Philosophical Magazine" aus dem Jahre 1836[2]) die interessante Stelle:

„Die Kupferplatte wird auch mit einem Überzug von metallischem Kupfer bedeckt, dieses fährt fort, sich abzuscheiden; es bildet sich eine Kupferplatte, welche der Unterlage so vollkommen entspricht, daß, wenn man sie abnimmt, der Abdruck jedes selbst noch so feinen Ritzes darauf zu bemerken ist".

Trotzdem ist erst das Jahr 1838 als das Geburtsjahr der Galvanoplastik anzusehen, und zwar hat M. H. JACOBI im Frühjahr der Petersburger Akademie der Wissenschaften Proben vorgelegt, die zeigen, daß sich mittels des galvanischen Stromes Kopien von Medaillen und anderen Gegenständen herstellen lassen. JACOBI hat seine Erfahrungen auf diesem Gebiete in einem Buch niedergelegt, das den Titel führt: „Die Galvanoplastik oder das Verfahren, cohärentes Kupfer in Platten oder nach sonst gegebenen Formen, unmittelbar aus Kupferauflösungen, auf galvanischem Wege zu produzieren". Dieses Buch ist gedruckt von Eggers & Co. (in Kommission bei F. H. Herbig in Berlin) 1840.

Es dürfte von besonderem Reiz sein, in diesem lehrreichen Buche dieses Erfinders den ersten Anfangsgründen der Galvanoplastik nachzugehen, die zu dieser Erfindung geführt haben, und es zeigt sich beim Studium des erwähnten Buches, daß der Verfasser über teilweise überraschend gute Kenntnisse der elektrochemischen Grundfragen verfügte.

Das im Original russische, 63 Seiten umfassende Werk ist „Seiner kaiserl. Majestät Nicolai Pawlowitsch, Selbstherrscher aller Reußen" gewidmet, dem sich der

---

[1]) Gilberts Ann. Phys. 6 (1800) S. 360; 7 (1801) S. 88.
[2]) 9 (1836) S. 484/7.

Verfasser für Unterstützung sehr verbunden fühlt. JACOBI lebte 1837 in Dorpat und hatte bereits dort die Entdeckung gemacht, daß der galvanische Niederschlag den Charakter der Oberfläche des Grundmaterials bis in die feinsten Feinheiten genau wiedergibt. Der Verfasser bietet in seinem Vorwort Sprechstunden für jedermann an, die er auch in der Zeitung bekannt zu machen gedenkt, um diese neue und wichtige Wissenschaft gebührend unter die Leute zu bringen.

Über die Spannungsreihe ist sich der Verfasser auch schon klar. Sie sieht bei ihm folgendermaßen aus: Platin, Gold, Silber, Quecksilber, Kupfer, Blei, Zinn, Eisen, Zink. Er bemerkt hierzu: „Kohle und Graphit stehen noch über dem Platin, so daß die Kette Zink—Graphit die stärkste ist, die man kennt."

Neu war die zusammenhängende Schicht des Niederschlages:

„Von einer solchen regelmäßigen Bildung des reduzierten Kupfers war noch nirgends Erwähnung geschehen; denn schon die Erzeugung metallischer Körner hatte man für höchst interessant gehalten. Ich muß gestehen, daß ich später nicht wenig erstaunte, als ich zugleich bemerkte, daß feine Feilstriche und Hammerschläge, die auf der Oberfläche des Kupferzylinders sichtbar waren, sich auch mit der größten Genauigkeit auf den abgelösten Kupferblättern abgebildet hatten."

Als Trennschicht diente zunächst die natürliche Fettschicht, dann, als man sich des Wertes dieser Schicht bewußt geworden war, eine hauchdünne Schicht von Stearin oder Wachs.

„Von versilberten und vergoldeten Platten hebt sich das reduzierte Kupfer immer sehr leicht ab. Es scheint indessen, daß eine Vergoldung auf nassem Wege den Vorzug vor der mit Goldamalgam verdient. Auch genügt ein bloßes Belegen der Kupferplatten mit dünnen Goldplättchen oder Goldschaum."

„In Schmölnitz in Oberungarn werden jährlich 7000–8000 Pud Kupfer durch Zementation aus natürlichen Kupferwässern gewonnen."

Auch das Graphitieren nichtleitender Stoffe ist dem Verfasser schon bekannt. Er sieht auch die Möglichkeiten des neuen Verfahrens als Oberflächenveredlung: „Daß auch Gegenstände untergeordneter Gattung, theils zum Schutz gegen die Witterung, theils in anderer Absicht mit einer dünnen Schicht reduzierten Kupfers überzogen werden können, mag auch noch erwähnt werden. Da hierbei aber die wahren Formen dem Original zugewendet sind, so sieht man nur die Rückseite, welche im allgemeinen in ihrer natürlichen Beschaffenheit ein rauhes, körniges Aussehen hat und nur dann einigermaßen glatt ausfällt und den Zügen des Originales entspricht, wenn der Reduktionsprozeß sehr langsam vor sich ging und man die Schicht nicht sehr dick werden läßt. Solche Gegenstände, bei denen es nicht auf Genauigkeit ankommt und die keine Ansprüche auf Kunstwerth machen, bieten, besonders wenn sie in der Ferne gesehen werden, einen recht artigen Anblick dar. Daß man übrigens auch die Schicht kann dick werden und nacharbeiten und ziselieren lassen, versteht sich von selbst."

Unter dem Ausdruck Reduktion versteht der Verfasser die galvanische Abscheidung im Sinne des DANIELL-Elements.

Bald erkannte man, daß man in der vorbeschriebenen Weise nicht nur galvanoplastische Reproduktionen erhalten konnte, sondern sich auch andere Metalle, in erster Linie Gold auf Silber, Messing und Stahl niederschlagen ließen. R. BÖTTGER[1]) wies zunächst auf die von A. DE LA RIVE[2]) gemachte Anregung hin, Silber und Messing auf galvanischem Wege zu vergolden, und berichtet, daß es ihm mit einer Chlorgold-

[1]) Dinglers polytechn. J. 78 (1840) S. 51/60.
[2]) Dinglers polytechn. J. 76 (1840) S. 297.

lösung (1 Teil Chlorgold auf 160 Teile destilliertes Wasser) gelang, Messing und Silber ebenso wie Eisen und Stahl (letztere ohne Zwischenverkupferung) zu vergolden, ebenso wie er bereits mit einer Chlorplatinlösung derselben Konzentration Kupfer, Messing und Silber „verplatinieren" konnte. Die Galvanisierung erfolgte im Element selbst, und zwar die Verkupferung auf der Kupferseite des DANIELL-Elementes, die Vergoldung durch Füllen der Kupferzelle mit der Goldlösung. Hierbei war BÖTTGER das auch heute noch übliche Zwischenkratzen bei der Vergoldung und Versilberung schon bekannt, und seine Arbeitsvorschrift lautete: Eintauchen nie länger als 1 Minute, dann herausnehmen, unter starkem Reiben abtrocknen, wieder eintauchen usw.

Neben DE LA RIVE und BÖTTGER griffen auch zahlreiche andere Forscher dieses neue Gebiet auf, wie aus nachstehender Zusammenstellung aus Dinglers polytechnischem Journal hervorgeht:

1. 78 (1840) S. 110/20: SOYER gab im Echo du monde savant (1840) Nr. 569 eine Anleitung über das modifizierte Verfahren zum Kopieren von Bildhauergegenständen.
2. 78 (1840) S. 400: Ein englisches Patent wurde erteilt dem THOMAS SPENCER und JOHN WILSONS in Liverpool, auf Verbesserungen im Graviren auf Metallen mittels Galvanismus. Dd. 7. Oktober 1840.
3. 77 (1840) S. 281: BECQUEREL über die Anwendung des Galvanismus in der Industrie, und besonders zur Gewinnung des Silbers.
4. 77 (1840) S. 395: R. BÖTTGER über Verzinken durch Galvanismus.
5. 77 (1840) S. 68: KOBELLS Anwendung der galvanischen Kupferpräcipitation zur Vervielfältigung von Gemälden in Tuschmanier durch den Druck.
6. 77 (1840) S. 76: SMEES galvanische Batterie.
7. 76 (1840) S. 297: Über DE LA RIVES galvanisches Verfahren zum Vergolden (bereits erwähnt).
8. 80 (1841) S. 38/43: Über die Vervielfältigung vertieft gravirter Kupferplatten durch Galvanismus, von Dr. L. ELSNER.
9. 80 (1841) S. 238/9: FONTAINEMOREAUS Verfahren, Kupfer, Messing usw. zu vergolden und zu versilbern.
   FONTAINEMOREAU erhielt unter dem 25. 2. 1841 ein englisches Patent.
10. 80 (1841) S. 316: SOREL kann Eisen u. a. nach einer Kette nach dem DANIELLschem Prinzip mit Zink überziehen und vor Oxydation schützen.
11. 80 (1841) S. 393: Ein englisches Patent wurde erteilt dem ALEXANDER PARKES, Birmingham: auf sein verbessertes Verfahren, metallene Kunstgegenstände durch galvanische Niederschläge zu erzeugen. Dd. 29. März 1841.
12. 80 (1841) S. 429/30: BOQUILLONS galvanischer Apparat zur Erzeugung von Relief-Kupferplatten. Aus dem J. de Pharmacie, April 1841, S. 216 (DANIELL-Element).
13. 80 (1841) S. 431/3: M. P. MOYLE über die Darstellung abdruckbarer Metallplatten mittelst Galvanismus, ohne Beihilfe des Gravirens. (Aus Sturgeons Annals of Electricity, Februar 1841, S. 112.)
14. 80 (1841) S. 433/43: G. OSANN: Darstellung eines neuen Verfahrens, Abdrücke von Medaillen und ähnlichen Gegenständen in metallischem Kupfer durch Druck hervorzubringen. (Aus Pogg. Ann. 1841, Nr. 3; vorgetragen in der 18. Versammlung der deutschen Naturforscher, in Erlangen.)

Diese Aufstellung macht keinerlei Anspruch auf Vollständigkeit; sie gibt nur einige Beispiele aus der großen Zahl der zu jener Zeit bereits erschienenen Arbeiten auf galvanotechnischem Gebiet.

Von JACOBI war aber der Weg für die Anwendung galvanoplastischer Methoden zuerst geöffnet, und der Gedanke, galvanoplastisch erzeugte Kupferplatten für Druckzwecke zu verwenden, wurde in dem Augenblick lebendig, als der Engländer JORDAN durch Zufall die Beobachtung machte, daß das im DANIELL-Element an einer gravierten Kupferplatte abgeschiedene Metall die genaue Kopie der gravierten Platte im Relief ergab. Wenn damit auch JORDAN die Wege zur Anwendung des galvanoplastischen Prozesses für technische Zwecke gewiesen hat, so wird doch JACOBI nachgewiesenermaßen die Priorität dieser Erfindung zugesprochen, die GORE mit vollem Recht JACOBI zuerkannte, wie es in GORES „Art of Metallurgy" festgelegt ist[1]).

Bald wurden von gestochenen und radierten Druckplatten solche Negative, Hochdruckplatten genannt, hergestellt, mit denen man eine beschränkte Anzahl der Tiefdruckplatten erzeugen oder reproduzieren konnte. Im weiteren Verlauf der Entwicklung dieser Technik kam man dazu, direkt die Druckplatten in Kupfer herzustellen, wie z. B. bei der Heliogravure, der Galvanokaustik und dem Naturselbstdruck. Dabei wurde auch an der Reproduktion von Reliefs, Medaillen, an der Metallisierung von Pflanzen und Tieren, keramischen Objekten usw. weitergearbeitet, nachdem später MURRAY[2]) entdeckte — was aber, wie oben erwähnt, JACOBI bereits bekannt war —, daß nichtleitende, also nichtmetallische Gegenstände durch Überziehen mit Graphit mit einem festhaftenden Metallüberzug versehen werden konnten.

Es bedurfte jedoch erst der Erfindung der Dynamomaschine durch WERNER SIEMENS im Jahre 1867, um in großem Umfange die Galvanoplastik in die Technik einzuführen und sie zu einem nicht unbedeutenden Abnehmer der elektrotechnischen Industrie zu machen.

JACOBI hatte nur die Möglichkeit, mit einer Stromstärke von wenigen Ampere Kupferniederschläge zu erzeugen, also in einer Stunde nur einige Gramm Kupfer niederzuschlagen. Heute ist es nicht ungewöhnlich, mit Stromstärken von mehreren tausend Ampere zu arbeiten, und sobald hierzu die Möglichkeit durch die Erfindung der Dynamomaschine gegeben war, wurde aus einem interessanten Experiment, wie es zur Reproduktion von Münzen, Medaillen und kleinen Bildwerken benutzt wurde, ein wirklich brauchbares technisches Verfahren.

Als Beweis dafür sei angeführt das durch v. KRESS ausgeführte Gutenberg-Denkmal in Frankfurt a. M. und die Kolossalfiguren auf der Neuen Oper zu Paris, Gruppen von 5–6 m Höhe, die sicherlich ein beredtes Zeugnis der Leistungsfähigkeit der Galvanoplastik geben.

In Deutschland ist es ein Verdienst der Württembergischen Metallwarenfabrik, Abteilung für Galvanoplastik, Geislingen/St., dieses Gebiet besonders gepflegt zu haben. Von dem Jahre 1889, in welchem diese Abteilung geschaffen wurde, bis heute war natürlich ein mühevoller Weg, bis die wertvollen Erfahrungen gesammelt waren, die es ermöglichten, derartig große galvanoplastische Bildwerke zu erzeugen. Meist geschieht dies heute auf dem Wege der Hohlgalvanoplastik, wobei der Niederschlag sich auf der negativen Form, dem Abdruck des Modells, bildet, und nicht auf dem Gegenstand bzw. der Form selbst, der Kerngalvanoplastik.

Für die Erzeugung von großen Bildwerken, Denkmälern und dergleichen ist das Negativ- oder „Hohlgalvano"-Verfahren dasjenige, welches Anspruch auf unbedingte Lebensdauer und auf schärfste Wiedergabe aller Feinheiten der Originale erheben kann. Die hier benutzte Technik gestattet auch, Nachbildungen für wissenschaft-

[1]) SV.
[2]) BINDER (Galvanoplastik, SV.) schreibt auf S. 95 MURRY.

liche Zwecke herzustellen, bei denen auf die Wiedergabe der feinsten Details größter Wert gelegt werden muß, z. B. für die Herstellung von Nachbildungen antiker Figuren, Büsten, Reliefs, Nachbildungen vorrömischer, römischer und merowingischer Altertümer, Insekten und Pflanzen nach Naturabgüssen usw. In diesem Zusammenhang sei auch auf die Ausstellung verwiesen, die sich im Deutschen Museum in München befindet. Hier ist die Galvanoplastik vertreten durch ein Galvanoplastik-Relief „St. Georg mit dem Drachen", sowie eine Madonna „Stella Matutina", welche die ersten, historisch bemerkenswerten galvanischen Arbeiten von FERDINAND v. MILLER (1840) darstellen. Ferner finden sich dort galvanoplastische Nachbildungen antiker Gold- und Silberschmiedearbeiten, ferner die Galvanos nach Originalen der von SCHLIEMANN ausgegrabenen Altertümer aus mykenischen Königsgräbern (3.–2. Jahrtausend v. Chr.) sowie nach Originalen des 1868 in Hildesheim gefundenen Tafelgeschirres des römischen Feldherrn VARUS.

Das zweifellos wichtigste Gebiet in der Galvanoplastik ist jedoch die Herstellung von Druckplatten und Druckwalzen für den Buchdruck, Banknoten-, Wertpapier- und Briefmarkendruck, und in allen kultivierten Staaten werden für diesen Zweck, also die Anwendung der Galvanoplastik für die Graphik, große galvanoplastische Betriebe unterhalten, unter anderem auch zur Herstellung von sogenannten Tiefdruckzylindern, ein Gebiet, das von den Langbein-Pfanhauser Werken A.-G. besonders gepflegt wird und Gegenstand maßgeblicher Patentschutzrechte im In- und Auslande ist.

Neben diesen eigentlichen galvanoplastischen Anwendungsgebieten hat jedoch in dem letzten Jahrzehnt auch die sogenannte „Überzugsgalvanoplastik" für technische Zwecke große Bedeutung gewonnen, und es werden heute große Maschinenteile, Kessel, Rohrschlangen, Rührer usw. mit starken galvanischen Überzügen als Korrosionsschutz versehen, die als vorzüglicher Ersatz für die aus Massivmetallen hergestellten Erzeugnisse dienen und Gegenstand eines besonderen Kapitels, der „Überzugsgalvanoplastik", sein sollen.

Als Sonderfall gilt hier die sogenannte Hartverchromung, bei der starke Chromüberzüge aufgetragen werden, vornehmlich um abgenutzte Lehren, Wellen usw. wieder auf ihr Sollmaß zu bringen und auch derartige Teile mit einer verschleißfesten, harten Schicht zu versehen, ein Anwendungsgebiet der Überzugsgalvanoplastik, das im Anschluß an die Verchromung einer eingehenden Würdigung unterzogen wurde[1]).

Auch in der keramischen Industrie fand die Kupfergalvanoplastik Eingang, und man stellt vielfach Schablonen, die man früher in mühsamer Handarbeit aus Zinnblech und dergleichen herausschnitt, im elektrolytischen Bade her und erhält hierbei in exakter Weise eine den Konturen des betreffenden Gegenstandes (Krug, Schüssel oder dergleichen) angepaßte Schablone, mit der die notwendigen Farben und Dekore später auf das Steingut oder Porzellan aufgetragen werden.

Zu der „Überzugsgalvanoplastik" gehören auch die Überkupferung von Holzheften chirurgischer Instrumente und das Überziehen von Kunstharzteilen, eine Technik, die heute vielfach auch als „Metallplastik" bezeichnet wird. Diesem Teilgebiet, welches durch die große Entwicklung der Kunstharze und ihrer verbesserten Eigenschaften eine besondere Bedeutung gewonnen hat, widmen wir ein besonderes Kapitel.

Weiterhin gehört zur Überzugsgalvanoplastik auch die Erzeugung von Metallporzellan sowie das Überziehen von Objekten aus Eisen oder Bleiguß mit Kupfer, wobei man sich in gewissen Fällen des galvanoplastischen Kupferniederschlages zur

[1]) Siehe S. 617.

Erzielung eines schönen Mattgrundes, z. B. für die nachfolgende Vergoldung, Versilberung, Vernicklung, Verchromung usw., bedient. Am häufigsten wird das Kupfer für galvanoplastische Zwecke benutzt.

Weitere Bedeutung hat die Eisen- und Nickelgalvanoplastik, und erst in größerem Abstand folgt die Verwendung von Chrom, Silber, Gold und Platin für galvanoplastische Zwecke, wobei die Edelmetalle vereinzelt nur in der Goldschmiedeindustrie zur Vervielfältigung von Kunstgegenständen in Gold und Silber benutzt werden.

Es würde zu weit führen, hier auch die zahlreichen anderen Anwendungsgebiete aufzuführen, so daß wir dieserhalb auf die nachfolgenden besonderen Kapitel verweisen müssen.

In gleicher Weise wie für galvanische Veredlungsanlagen müssen wir uns für die galvanoplastischen Betriebe der gleichen Stromquellen wie dort bedienen, und es gelten naturgemäß hierfür auch die gleichen Grundsätze für die Stromerzeugung, Stromleitung und Regulierung, wie sie im ersten Teil dieses Buches beschrieben sind.

# B. Vor- und Nachbearbeitung.

## 1. Vorbereitende Arbeiten.

Bevor man den Metallniederschlag auf den dazu bestimmten Objekten erzeugen kann, müssen eine Reihe vorbereitender Arbeiten vorgenommen werden, um die Oberfläche für die Aufnahme des elektrolytischen Metallniederschlages geeignet zu machen. Soweit es sich nicht um die sogenannte Überzugsgalvanoplastik handelt, die zur Erzielung stärkerer Metallschichten dient, welche auf der Oberfläche der überzogenen Objekte dauernd verbleiben, werden in der Galvanoplastik starke Metallschichten aufgetragen, die, auch zum Unterschied von den normalen galvanischen Veredlungsprozessen, nicht auf der Unterlage festhaften sollen. Es ist deshalb notwendig, die Niederschlagsform derartig stromleitend vorzubereiten, daß ein Abheben des darauf gebildeten Metallniederschlages leicht möglich ist.

Die vorbereitenden Arbeiten zerfallen in das Abformen, das hierauf folgende Leitendmachen der abzuformenden Flächen und die Anbringung der erforderlichen Zuleitungskontakte für den Strom. Die nachfolgend beschriebenen Abformmethoden gelten für alle Arten der Galvanoplastik, wenn sie auch für gewisse Metallniederschläge Abänderungen erfahren, auf die bei der Besprechung der verschiedenen galvanoplastischen Prozesse noch eingegangen werden soll.

### I. Das Abformen.

#### 1. Allgemeines.

Eine der häufig vorkommenden Arbeiten der Galvanoplastik besteht in der Reproduktion vorhandener Originale in Kupfer, z. B. einer Münze, einer Druckplatte oder eines Kunstgegenstandes, wobei wir uns zunächst nur auf die galvanoplastische Herstellung verhältnismäßig flacher Objekte beschränken wollen. Es dürfte ohne weiteres klar sein, daß man in solchen Fällen nicht das Original des zu reproduzierenden Gegenstandes als Kathode in das elektrolytische Bad einhängen darf, weil hierbei ein Negativ der Kathodenoberfläche erhalten würde. Man muß sich vielmehr zuerst ein Negativ von dem Original erzeugen, von dem durch den galvanoplastischen Prozeß ein Positiv in vollkommener Originaltreue gewonnen wird. Nur in ganz besonderen Fällen werden die Negative auf galvanoplastischem Wege von dem Original selbst erzeugt und die so erhaltenen Metallformen zur Erzeugung weiterer Positive benutzt, ein Weg, den man früher z. B. bei der Erzeugung von Druckplatten für Banknotendruck eingeschlagen hat, heute aber auch hier kaum noch benutzt, weil die modernen Prägemethoden auch für derart heikle Arbeiten die Herstellung absolut naturgetreuer Negative ermöglichen.

Die Methoden der Abformung sowohl als auch die Wahl des geeigneten Abformmaterials sind verschieden, und es ist Sache des Praktikers, sich für die jeweilig

vorliegenden besonderen Zwecke auszusuchen, welche Methode für ihn am besten geeignet ist.

Zum Abformen selbst kann jedes in dem zur Verwendung kommenden Galvanoplastikbad unlösliche Material dienen, das auf das Modell aufgegossen oder geprägt und nach der Erkaltung und Erhärtung von dem Original wieder abgenommen werden kann. Es kommen deshalb für diesen Zweck in erster Linie leicht schmelzbare Metallegierungen oder Wachsmischungen in Frage. Hierbei ist Voraussetzung, daß die benutzten Wachsmischungen oder Metallegierungen beim Erkalten nicht zum Kristallisieren oder Schrumpfen neigen, weil sonst ein Abbild von naturgetreuer Größe nicht erhalten werden kann. In gewissen Fällen macht man allerdings von der Eigenschaft gewisser Wachsmischungen und Stearine Gebrauch, beim Erkalten leicht zu schrumpfen, wenn es sich z. B. darum handelt, von einer besprochenen Schallplattenaufnahme rasch durch Abgießen ein Negativ zu erhalten, das sich von dem Original leicht abheben läßt[1]).

## 2. Das Abformen in Metallegierungen.

Von den zum Abformen durch Übergießen geeigneten, leicht schmelzbaren Metalllegierungen kommen in Frage

a) das WOODsche Metall. Dieses schmilzt bei 76° und besteht aus

Cadmium . . . . . . . . . . . 2 Tl.
Wismut . . . . . . . . . . . 8 Tl.
Blei . . . . . . . . . . . . . 4 Tl.
Zinn . . . . . . . . . . . . 2 Tl.

b) das ROSEsche Metall; es schmilzt bei 94° und besteht aus

Wismut . . . . . . . . . . . 2 Tl.
Blei . . . . . . . . . . . . . 1 Tl.
Zinn . . . . . . . . . . . . 1 Tl.

Diese Zusammensetzung wurde mehrfach abgeändert, teils um den Schmelzpunkt herabzudrücken, teils um das Material zu verbilligen. So kam man zu der Mischung[2])

Blei . . . . . . . . . . . . . 5 Tl.
Zinn . . . . . . . . . . . . 3 Tl.
Wismut . . . . . . . . . . . 8 Tl.,

welche bei 80° schmilzt, und zu der Mischung[2])

Blei . . . . . . . . . . . . . 2 Tl.
Zinn . . . . . . . . . . . . 3 Tl.
Wismut . . . . . . . . . . . 5 Tl.,

welche genau bei 100° schmilzt.

Als Material, welches sich infolge der damit erzielten scharfen Abdrücke und der feinkörnigen Struktur ganz besonders für galvanoplastische Gießmatrizen eignet, wird von R. BÖTTGER[3]) folgende Komposition empfohlen:

Blei . . . . . . . . . . . . . 8 Tl.
Wismut . . . . . . . . . . . 8 Tl.
Zink . . . . . . . . . . . . 3 Tl.

Diese Legierung schmilzt bei 108°.

---

[1]) Siehe auch S. 1172.
[2]) BINDER: Galvanoplastik (SV.) S. 76.
[3]) Dinglers polytechn. J. 78 (1840) S. 51/60.

Das Zusammenschmelzen dieser Metalle geschieht in folgender Weise: Es werden die Metalle in der angeführten Reihenfolge in einem eisernen Tiegel oder Gießlöffel geschmolzen und mit einem Eisenstab durchgerührt. Ein übermäßig langes Erhitzen oder zu hohe Temperatur ist schädlich, weil das Metall leicht grobkristallinisch wird, was speziell bei dem ROSEschen und WOODschen Metall zu beachten ist. Die geschmolzene Metallegierung läßt man dann tropfenweise auf eine reine Eisen- oder Steinplatte ausfließen, reinigt das Schmelzgefäß und schmilzt die Masse abermals. So wird drei- bis viermal verfahren. Die Legierung ist hierauf einheitlich und genügend gut gemischt. Endlich läßt man das geschmolzene Metall, welches nicht viel über 120–130° warm sein soll, durch ein Papierfilter fließen, dessen Spitze mit einer Nadel durchstochen ist, und erreicht dadurch, daß die Oxydschichten, die sich beim Schmelzen gebildet haben, zurückgehalten werden.

Nach neueren amerikanischen Angaben[1]) eignet sich für die Zwecke des Abformens eine Wismut-Blei-Legierung, deren Schmelzpunkt bei ungefähr 112,5° liegt und die keine Schrumpfung beim Erkalten aufweisen soll[2]).

Sollen Matrizen aus solchen Kompositionen angefertigt werden, z. B. der Abdruck einer Medaille, so wird das Metall geschmolzen und in eine Gußform aus Stein oder Gips (auch Pappe eignet sich hierzu) gegossen und die kalte Medaille aus geringer Höhe, etwa 5–10 cm, auf die warme Mischung fallen gelassen. Nachdem das Metall erstarrt ist, was in wenigen Sekunden der Fall ist, wird die Medaille durch leichtes Klopfen abgetrennt. Vorschrift ist dabei, nach dem Ausgießen des Metalls die Oberfläche durch ein Kartenblatt zu reinigen, solange es noch heiß ist. Anstatt die Medaille oder sonst ein flaches Objekt auf die weiche Metallmasse fallen zu lassen, kann man auch das Abformen durch Eindrücken von Hand oder unter der Presse ausführen.

A. BRANDELY[3]) empfiehlt, das Abformen in solchen Kompositionen stets unter der Presse auszuführen, und schlägt folgenden Weg vor: Das flüssige Metall wird in eine angewärmte Metallschale gegossen. Der Tisch der Presse ist nach Möglichkeit ebenfalls anzuwärmen, um ein vorzeitiges Erstarren des Metalls zu verhindern. Das Modell, z. B. ein Gipsstück, legt man auf das Metall, sobald dieses zu erstarren beginnt. Nun wird ein Blatt Papier oder eine Metallplatte darübergelegt und, bevor das Metall erstarrt, ein energischer, aber nicht zu starker Druck der Presse ausgeübt.

Für Objekte annähernd gleicher Größe kann man so verfahren, daß man einen teilbaren Metallkasten unter die Presse bringt. Das Gipsstück wird eingebettet und das Metall darübergegossen. Der Kasten besitzt am oberen Ende eine zylindrische Öffnung, in welche ein Kolben genau eingepaßt ist. Die Presse drückt auf den Kolben, das Metall wird auf diese Art in jede Unebenheit eingepreßt. Nach Erkalten der Metallmasse wird der Kasten zerlegt, das Gipsmodell zerstört, und der Abguß, der selbstredend auch geteilt sein kann, ist auf diese Weise gewonnen.

Es lassen sich unter Anwendung geeigneter Vorsichtsmaßregeln auch profilierte Modelle, sogar Büsten in Metall, durch Umgießen herstellen.

WINKELMANN[3]) verfährt hierbei wie folgt: Das Gipsmodell der betreffenden Büste wird mit zirka 2 cm dicken Platten aus Ton umkittet und über das Ganze ein Gipsmantel gebildet. Sobald der Mantel hart geworden, löst man den Ton heraus, was durch warmes Wasser leicht ermöglicht wird. Wenn man jetzt den Gipsmantel um das Modell legt, bleibt ein 2 cm breiter Zwischenraum, der mit dem leichtflüssigen

---

[1]) A. W. BULL, J. W. BISHOP, M. H. ORBAUGH u. E. H. WALLACE: Metal Ind., N. Y. 37 (1939) S. 462 (Fußnote).

[2]) Diese Legierung wird unter der Bezeichnung „Cerrobase“ von der Firma Cerro de Pasco Corp. geliefert.

[3]) F. BINDER: Galvanoplastik (SV.) S. 78.

Metall ausgegossen wird. Nach Zerstören des Modells resultiert die Matrize in der Stärke der aufgelegten Tonschicht.

Um ein Ansetzen des Niederschlagmetalls auf der Rückseite der Matrize zu vermeiden, wird diese mit einem isolierenden Anstrich von Celluloid, in Aceton gelöst, versehen oder mit Wachs, Asphaltlack oder Guttapercha abgedeckt.

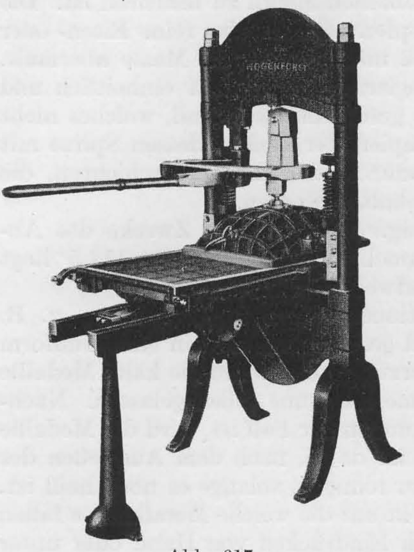



Abb. 617.

### 3. Das Abformen in Celluloid.

Andere geeignete Formmaterialien sind solche, die bei einer bestimmten Temperatur plastisch werden und durch Druck die Form des Originals annehmen. Hierzu gehört in erster Linie das Celluloid und besondere Abarten, z. B. Cellon, Galvatoid oder Dermatoid, das in Form von dünnen Folien vom Normalformat 610 × 1350 mm und in Stärken von 0,50–0,75 mm benutzt wird und mit polierter Oberfläche geliefert werden kann. Man benutzt die Celluloidmatrize vorzugsweise zum Prägen von empfindlichen Sätzen, Musiknotensatz, gemischten und überhängenden Schriftformen, wobei zum Abdrucken nicht unbedingt eine hydraulische Presse erforderlich ist. Es genügen für diesen Zweck auch Kniehebelpressen, die statt der Heizung mit Wasserkühlung versehen sind. Eine derartige Handpresse, die auch zum Andrucken in chemigraphischen Anstalten vielfach benutzt wird, zeigt Abb. 617[1]). Der Druck wird durch die horizontale Hebelbewegung erzielt und hat den Vorteil, daß der sogenannte Tiegel niemals auf die Druckplatte (Galvano oder Ätzung) fallen kann und nur die Farbe von den Rasterpunkten übertragen wird, also „spitzeste" Andrucke erzeugt werden.

Zum Prägen der Celluloidfolie wird diese sowohl als auch die für den Druck vorbereitete, geschlossene Form vorgewärmt, nachdem man vorher die in geeigneter Größe geschnittene Celluloidfolie mit einer Lösung von Benzin oder einer Mischung von zirka 10% Alkohol und 90% Benzol oder Petroläther übergossen hat, in der etwas Paragummi (10–12 g/l) aufgelöst wurde. Nach Verdunsten des Lösungsmittels wird die Celluloidfolie sorgfältig graphitiert. Vorteilhaft ist es, zum Übergießen der Celluloidfolie mit der Gummilösung sich eines schräg stehenden Pultes zu bedienen, auf das die Folie gelegt wird, so daß die von oben aufgegossene Gummilösung sich gleichmäßig verteilt und in einer unten stehenden Rinne sammelt, und der Überschuß in eine Vorratsflasche zurückfließen kann.

Noch vorteilhafter ist es, sich für diesen Zweck eines sogenannten Schleuderapparates (Abb. 618)[2]) zu be-

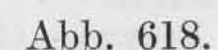


Abb. 618.

[1]) Hersteller: A. Hogenforst, Leipzig.
[2]) Hersteller: Hoh & Hahne, Leipzig.

dienen, der nicht nur die gleichmäßige Verteilung der Gummilösung, sondern auch die rasche Trocknung der Celluloidfolie gewährleistet.

Das Triebwerk dieses Schleuderapparates befindet sich in einem glatten runden Unterbau, an dessen Seite, bequem zugänglich, die Bedienungsgriffe angebracht sind. Die Platte ruht während der Präparation mit der Schichtseite nach oben auf einem rotierenden Teller und wird mit Steckstiften gehalten. Der Deckel ist halbkugelförmig, um ein Aufwirbeln von Staub beim Öffnen oder Schließen zu vermeiden. Zum Erwärmen dient ein eingebauter Glühstrahler. Sobald die Druckform genügend angewärmt ist, gelangt sie auf die Prägepresse. Die wie oben erwähnt vorbereitete und leicht vorgewärmte Celluloidfolie wird auf die vorher graphitierte Druckform gelegt und nunmehr unter Zwischenlage von Moleskin und von einigen Bogen weichen Papiers geprägt und unter geringem Druck in der Presse erkalten gelassen. Nach Abheben wird die geprägte Folie nochmals graphitiert und nach üblicher Befestigung auf einer mit Wachs überzogenen Bleitafel zum Verkupfern in das sogenannte Vorbad und nach dem völligen Decken in das eigentliche Galvanobad eingehängt.

Die Verwendung von Celluloid zur Herstellung von Celluloidhohlkörpern mit galvanoplastischen Überzügen war früher Gegenstand des DRP. 218360[1]). Wir führen es nachstehend auszugsweise an, weil es eine Reihe praktischer Hinweise für die Technik der Abformung in Celluloid enthält:

„Die Technik, Celluloidhohlkörper zu pressen bzw. zu blasen, ist in den letzten Jahren so erheblich vorgeschritten, daß selbst die schwierigsten und kompliziertesten Modelle von Hohlkörpern mit allen möglichen Unterarbeiten und Verzierungen nach der Erfindung heute erreicht werden können, dank der Plastik, die das Celluloid an und für sich besitzt, dank seiner Fähigkeit, sich zusammenkitten und schweißen zu lassen, dank seiner großen Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und gegen Wasser und vor allem dank seiner Eigenschaft, durch das scharfe Einpressen in die Matrizenwandungen (solche bestehen aus Metall) durchaus scharfe Abdrücke zu geben, die haarscharf dieselben Linienführungen wiedergeben, die den von Künstlerhand erzeugten Originalmodellen eigentümlich und so überaus schätzbar sind.

Man hat das Celluloid zwar bisher schon zur Herstellung einfacher Gegenstände, die sich aus einem Stück fertigen lassen, wie Stock- oder Schirmgriffe, benutzt, nicht aber zur fabrikmäßigen Erzeugung von Nachbildungen von Werken der Kunst oder des Kunstgewerbes, welche mit Unterschneidungen versehen, aus einzelnen Teilen zusammengesetzt werden müssen. Gerade bei solchen Gegenständen aber bietet das Celluloid den bisher gebrauchten Materialien gegenüber die bereits erwähnten Vorteile.

Zu diesem Zwecke wird folgendermaßen vorgegangen:

Das Originalmodell wird in Gips oder sonst einer Modelliermasse dargestellt. Das Modell wird in so viele Teile geteilt, als nötig sind, um jeden Teil der Celluloidpreß- bzw. -blastechnik anzupassen, weil auf diese Weise durch späteres Zusammenfügen der geeigneten Linien bzw. Hohlkörperteile alle Unterschneidungen an der Figur leicht erreicht werden können.

Dank der Klebefähigkeit des Celluloids ist es sodann ein leichtes, die einzelnen Teile zusammenzufügen.

Das so erhaltene Celluloidbild (Hohlkörper) wird in seinen Nähten fein verschabt und verputzt. Hierbei sind selbstverständlich, trotz feinster Nacharbeit, die einzelnen Stoßnähte der Teile immer noch mit dem Auge sichtbar.

Das stört aber nicht, weil diese Teile durch den galvanischen Überzug verdeckt werden, mit dem der Celluloidkörper in einem galvanischen Bade auf bekannte Weise versehen wird, nachdem er mit einer im galvanischen Bade gut leitenden Masse, wie z. B. Graphit, Metallpulver, sorgfältig bestrichen ist.

Daß dieses Galvanisieren des Körpers außen oder innen oder innen und außen geschehen kann, bedarf keiner weiteren Erwähnung. Auf diese Weise erhält man Gußbronzeimitationen von außerordentlicher Haltbarkeit und Billigkeit in der Darstellung, weil von den einmal vor-

[1]) Vom 1. 10. 1907; C. Bensinger.

handenen Formen Tausende und aber Tausende von Celluloidabdrücken mit absoluter Identität untereinander und mit dem Originalmodell erzeugt werden können.

Es ist auch möglich, nachdem der galvanische Außen- oder Innenüberzug erzielt ist, den eigentlichen Celluloidhohlkörper, der ja nur die Dienste eines Kernes oder einer Form versieht, wie seither Gipskern oder Leimkern usw., aus der Galvanoumhüllung heraus- oder abzubrennen oder durch geeignete Lösungsmittel heraus- oder abzulösen."

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von mit Unterschneidungen versehenen Nachbildungen der Gußtechnik unter Verwendung von Celluloid, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst ein Celluloidkörper durch Verkitten einzelner nach den bekannten Preß- und Blaseverfahren für Celluloidgegenstände hergestellter Stücke erzeugt und dann der so geschaffene Celluloidkörper zur Verdeckung der bis dahin noch sichtbaren Stoßnähte in bekannter Weise mit einem Metallüberzug auf galvanoplastischem Wege versehen wird.

### 4. Das Abformen in Wachs und wachsähnlichen Mischungen.

Es lag sehr nahe, zum Abformen für galvanoplastische Zwecke Wachs, Stearin, Paraffin, synthetisches Wachs und Mischungen dieser Stoffe zu verwenden. Für die Praxis kommen vornehmlich Mischungen in Frage, die als Prägewachs käuflich zu beziehen sind. Reines Wachs oder Stearin kommt nur selten zur Benutzung, weil diese Stoffe für den Großbetrieb zu teuer sind und auch für Prägezwecke nicht alle erforderlichen Eigenschaften besitzen.

### 5. Das Abformen in Stearin.

Stearin wird manchmal noch in galvanoplastischen Anstalten verwendet. Das geschmolzene Stearin wird über das in einem Rahmen aus Holz, Kitt oder ähnlichem eingebettete Modell gegossen. Die Temperatur des Stearins soll tunlichst niedrig gehalten sein, am besten dem Erstarrungspunkte nahe; bei zu hoher Temperatur wird das Stearin leicht kristallinisch, wodurch die Schönheit der Form sowohl als auch deren Festigkeit leidet.

Infolge der Durchsichtigkeit des Stearins ist man beim Abformen mit diesem Material in der Lage, etwa sich ansetzende Luftblasen zu bemerken. Man entferne diese mit einem Pinsel, solange das Stearin noch geschmolzen ist. Die Neigung des sogenannten mageren Stearins des Handels, zu kristallisieren, kann man übrigens dadurch vermeiden, daß man Fettsubstanzen, wie Talg, Öl oder Terpentin zusetzt.

Die Stearinformen müssen vom Modell abgenommen werden, solange das Stearin noch warm ist: man kann darauf das Leitendmachen wesentlich rascher vornehmen, weil der Graphit oder das zum Leitendmachen dienende Metallpulver auf dem warmen, klebrigen Stearin sehr gut haftet, oder weil beim chemischen Metallisieren die Metallfällung bedeutend erleichtert und beschleunigt wird. Weiter ist für diese Vorschrift der Umstand maßgebend, daß sich das Stearin beim Erkalten zusammenzieht und dabei reißt. Brandely soll von der Zusammenziehung der Stearinformen Gebrauch gemacht und eine Goldschüssel in der Staatsbibliothek zu Paris auf fast die Hälfte reduziert haben, indem er von Stearinformen wiederholt galvanoplastische Abdrücke und davon wieder Abformungen ausführte, wobei jede weitere Stearinform etwas kleiner als das Modell ausfiel, ohne daß der Abdruck an Feinheit eingebüßt hätte oder sich die relativen Verhältnisse geändert hätten[1]).

### 6. Das Abformen in Gips.

Zum Abformen in Gips soll man nur feinsten Alabastergips verwenden, den man mit viel Wasser zu einem dünnen Brei verrührt, nachdem man das Modell mit Öl, Seife oder dergleichen auf der Oberfläche gründlich eingerieben hat. Um das spätere

[1]) F. Binder: Galvanoplastik (SV.) S. 81.

Abheben zu erleichtern, trägt man mit einem Pinsel den Gipsbrei auf und läßt ihn in dünner Schicht auf der Oberfläche erstarren. Alsdann trägt man weiter Gipsbrei auf, der jetzt dickflüssiger sein kann. Ist die Gipsform völlig hart geworden, so wird sie vom Modell abgenommen und sorgfältig in einem Trockenofen getrocknet. Das Abformen flacher Modelle ist sehr einfach auszuführen. Man umrandet das Modell, dessen abzuformende Fläche nach oben liegt, mit Glaserkitt oder mit einem Blechstreifen und füllt die Zwischenräume mit Kitt aus. Der Gips wird in oben bereits beschriebener Weise aufgetragen und erstarren gelassen, worauf das Abheben erfolgen kann.

Der Gips selbst ist zur Aufnahme von Graphit zwecks Leitendmachung nicht geeignet, sondern muß erst mit Stearin, Prägewachs oder einer Mischung von gleichen Teilen Stearin und Paraffin getränkt werden. Dies nennt man das Auskochen des Gipses. Die Mischung wird in einem Blechgefäß geschmolzen und auf etwa 120° gebracht, das Gipsstück hineingelegt und etwa eine Viertelstunde darin belassen, bis man sicher ist, daß sich alle Poren und Zwischenräume im Gips mit der Stearinmischung gefüllt haben. Dieses Auskochen hat übrigens noch den Zweck, zu verhindern, daß beim späteren Einhängen der Gipsform in das Bad Lösung in die Poren des Gipsgusses eintritt, wodurch die Form zerreißen würde. Eine eingehende Beschreibung der Imprägnierung von Gipsmodellen findet sich später bei der Schilderung der Herstellung von Galvanobronzen. Ein Dichten der Gipsformen kann außer durch Wachs oder Paraffin auch auf kaltem Wege durch mehrfaches Überstreichen mit Zaponlack oder durch längeres Liegen darin bewirkt werden.

Beim Abformen von Büsten, Figuren usw., wo viele unterschnittene Stellen vorkommen und daher die Notwendigkeit eintritt, die Form zu teilen und den Niederschlag aus mehreren Stücken zusammenzusetzen, muß man mit großer Sorgfalt vorgehen, um diejenigen Schnittlinien zu finden, welche die Anzahl der Formstücke auf ein Minimum reduzieren. Die einzelnen Gipsformstücke werden dann vereinigt und mit Gipsbrei zusammengehalten, oder man zerbricht das Modell nach dem Abformen, wo dies angängig ist, um die Form ganz zu erhalten.

Im allgemeinen verfährt man bei der Abformung eines komplizierten Modelles wie folgt:

Nachdem man sich über die Schnittlinien klar geworden ist, nach denen man das Modell partienweise mit Gips überziehen will, geht man zunächst an das größte abzuformende Flächenstück, präpariert es entweder mit Öl oder Seife und trägt in bekannter Weise eine 2–3 cm dicke Gipsschicht auf.

Ist das Gipsstück erhärtet, nimmt man es ab, kantet die Ränder sauber ab, ölt es ringsum tüchtig ein, legt es dann wieder auf das Modell und trägt auf der benachbarten Stelle des Modells eine neue Gipsschicht auf und so fort, bis das letzte Schlußstück an die Reihe kommt.

Die einzelnen Stücke werden nun zu einem Ganzen zusammengefügt und mit einem gemeinsamen Gipsmantel überzogen. Wenn aus Gründen der Stromversorgung im galvanoplastischen Bade eine solche Manipulation nicht durchführbar ist, wird von jedem Gipsstück ein galvanoplastischer Niederschlag genommen; die einzelnen Stücke werden später durch Zusammenlöten montiert[1]).

Sollen Gipsmodelle in Stearin oder wachsähnlichen Mischungen abgeformt werden, so ist es, wie bereits erwähnt, erforderlich, die Gipsmodelle zuerst mit einem Lösungsmittel zu tränken, um die stets in dem Gips vorhandenen feinen Poren auszufüllen. Meistens wird zu diesem Zweck das Gipsmodell so lange in eine nicht zu dickflüssige Zapon-, Schellack- oder Kopallack-Lösung gelegt, bis keine

---

[1]) Vorschriften über das Abformen mit Gips siehe M. Weber: Kunst des Bildformers (SV.).

Luftbläschen mehr aufsteigen. Zu dem gleichen Zweck kann auch eine Leimlösung dienen. Nach dieser Imprägnierung und völliger Trocknung und Erkaltung kann das so vorbereitete Modell abgeformt werden, wobei noch, um ein leichtes Loslösen des aufgegossenen Stearins oder der Wachsmischung zu ermöglichen, die Oberfläche sorgfältig graphitiert wird.

Im allgemeinen zieht man jedoch zum Abgießen Wachsmischungen reinem Wachs oder Stearin vor und setzt Stoffe zu, die der Wachsmischung besondere Eigenschaften verleihen, um sie insbesondere möglichst geschmeidig und elastisch zu machen. Als hierfür geeignete Mischungen sind folgende bekannt:

Masse von G. L. v. KRESS[1]):

| | |
|---|---|
| Weißes Wachs | 120 Tl. |
| Stearin | 50 Tl. |
| Talg | 30 Tl. |
| Syrischer Asphalt | 40 Tl. |
| Geschlämmter Graphit | 5 Tl. |

Masse von C. KEMPE[2]):

| | |
|---|---|
| Gelbes Bienenwachs | 700 Tl. |
| Paraffin oder Ceresin | 100 Tl. |
| Venetianischer Terpentin | 25 Tl. |
| Graphit | 175 Tl. |
| oder: Scheibenwachs | 50 Tl. |
| Gelbes Wachs | 30 Tl. |
| Ceresin | 15 Tl. |
| Venetianischer Terpentin | 5 Tl. |

Masse von v. HACKEWITZ[3]):

| | |
|---|---|
| Wachs | 20 Tl. |
| Dicker Terpentin | 20 Tl. |
| Kolophonium | 10 Tl. |
| Graphit | 50 Tl. |

Infolge des hohen Graphitgehaltes ist diese Masse an und für sich schon sehr gut leitend und kann beim Abformen von schwierig zu graphitierenden Formen, wie z. B. von Schriftsätzen und dergleichen empfohlen werden.

Masse von J. W. URQUHART[4]):

| | |
|---|---|
| Gelbes Wachs | 900 Tl. |
| Venetianischer Terpentin | 135 Tl. |
| Graphit | 22 Tl. |

Masse von FURLONG:

| | |
|---|---|
| Reines Bienenwachs | 850 Tl. |
| Rohterpentin | 100 Tl. |
| Geschlämmter Graphit | 50 Tl. |

FURLONG empfiehlt, vorstehende Masse in einem mit Dampf beheizten Kessel 2–3 Stunden zu erhitzen, um jede Feuchtigkeit zu entfernen. Weiter schlägt er vor, je nach der Jahreszeit die Gewichtsmengen von Wachs und Terpentin zu variieren. Besonders in den heißen Sommermonaten ist der Zusatz von Terpentin zu verringern, um scharfe Formen zu erhalten, die beim darauffolgenden Graphitieren nicht an Feinheit verlieren. Um die Formen im Sommer noch widerstandsfähiger zu machen, empfiehlt er einen Zusatz von 50 Teilen Burgunderpech, welches dem Wachs eine größere Härte verleiht.

---

[1]) Galvanoplastik (SV.)
[2]) Galvanoplastik (SV.)
[3]) Dinglers polytechn. J. 108 (1848) S. 130/2.
[4]) Elektro-Plating (SV.)

Nach Untersuchungen des Verfassers hat sich folgende Masse sehr gut bewährt, besonders auch beim Abformen unterschnittener Modelle:

| | |
|---|---|
| Bienenwachs (gelb) | 400 Tl. |
| Erdwachs (Ozokerit) | 300 Tl. |
| Paraffin | 100 Tl. |
| Venetianischer Terpentin | 60 Tl. |
| Graphit (geschlämmt) | 150 Tl. |

Die Masse ist äußerst elastisch, und man kann mit einiger Vorsicht Objekte mit ziemlich weit vorspringenden Partien damit abformen. In den Sommermonaten ändert man die Zusammensetzung in folgender Weise:

| | |
|---|---|
| Bienenwachs (gelb) | 250 Tl. |
| Erdwachs (Ozokerit) | 450 Tl. |
| Paraffin | 50 Tl. |
| Venetianischer Terpentin | 35 Tl. |
| Graphit (geschlämmt) | 180 Tl. |

Man kann ferner folgende Mischungen verwenden:

| | | |
|---|---|---|
| | Roh-Ozokerit | 91 Tl. |
| | Burgunderpech | 9 Tl. |
| oder: | Roh-Ozokerit | 80 Tl. |
| | Dickes Terpentinöl | 2,5 Tl. |
| | Galvanographit | 17,5 Tl. |

Je nach dem Profil der abzuformenden Modelle oder Originale gießt man sich Platten von 1–5 cm Dicke, wozu man sich der sogenannten Wachsschmelzkessel bedient. Der Kessel, in welchem das Prägewachs geschmolzen wird, besteht meistens aus getriebenem Kupfer. Der Schmelzkessel hat doppelte Wandung und wird mit Dampf geheizt. Eine direkte Erwärmung des Wachses mittels Gas- oder Herdfeuerung ist zu vermeiden, weil sonst das Wachs leicht anbrennt. Man benutzt deshalb bei vorhandener Gasheizung Wachsschmelzkessel für Dampfselbsterzeugung (Abb. 619)[1]). Vor Überhitzung oder Überdruck schützt den Kessel ein besonderes Sicherheitsventil.




Abb. 619.

Ist das Wachs geschmolzen, so werden die anderen Substanzen in der angegebenen Reihenfolge eingetragen und mit einem Holzstabe umgerührt. Selbstredend kann bereits gebrauchtes Wachs immer wieder eingeschmolzen und wieder verwendet werden. Das so erhaltene Prägewachs wird in Tafeln ausgegossen.

[1]) Hersteller: A. Hogenforst, Leipzig.

Das Ausgießen geschieht auf planen Eisenplatten, an deren Ränder Stege aus Metall oder Holz angelegt wurden. Man gießt sich auf diese Weise Tafeln von der gewünschten Stärke und Größe.

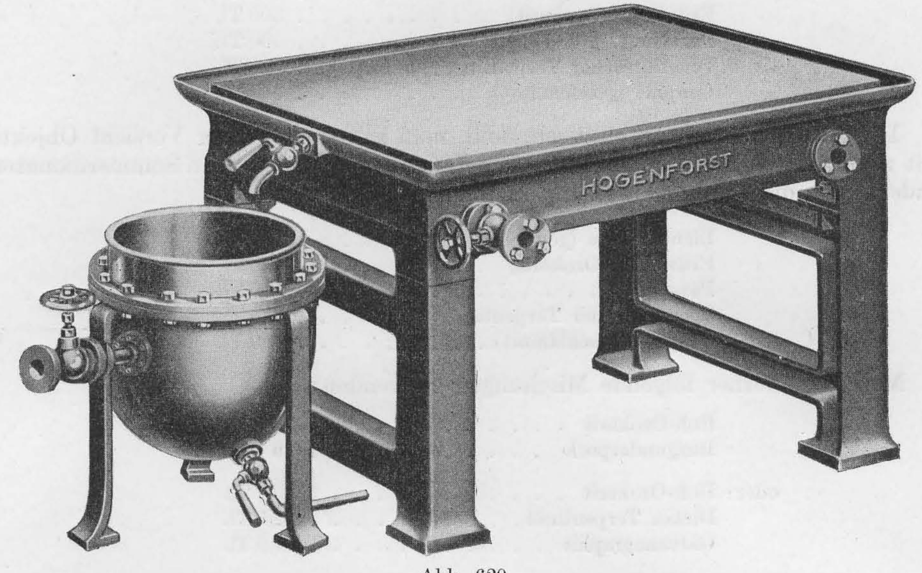



Abb. 620.

Für die Klischee-Erzeugung wird das Wachs ungefähr 1 cm dick ausgegossen. Als Gießkästen dienen eiserne Rahmen, welche auf einen Wachsschmelztisch (Abbildung 620)[1]) aufgelegt werden. Der Tisch wird mit Dampf geheizt und wärmt die Gießplatte vor. Bevor das Wachs erkaltet, werden mit einem scharfen, langschneidigen Instrument solche Partien des Wachses abgeschabt, unter denen Luftblasen sichtbar sind. Die noch warme Masse wird oberflächlich noch mit Graphit eingestaubt und gebürstet.




Abb. 621.

An Stelle der mit Dampf beheizten Wachsschmelztische lassen sich auch Wachstische mit Dampfselbsterzeugung durch Gasheizung benutzen (Abb. 621)[1]).

In USA. ist es vielfach üblich, die gegossenen Wachsplatten auf eigens hierzu konstruierten Maschinen vor dem Prägen plan zu hobeln und dann erst zu graphitieren. Nun wird das Original für die Prägung vorbereitet und zu diesem Zweck mit einem Rahmen umgeben, der dieses beim Prägen vor allzu starkem Drucke schützt.

---

[1]) Hersteller: A. Hogenforst, Leipzig.

Zum Prägen ornamentaler Modelle, wie Reliefs, Bücherecken usw., wird die Wachsplatte auf den Tisch der Presse gelegt, das Modell ganz wenig mit Seifenwasser eingerieben oder mit einem geölten Tuche behandelt, auf die Wachsplatte gelegt und die Presse wirken gelassen. Größere Flächen werden ebenfalls mit der hydraulischen Presse behandelt, und zwar kommen Drucke von 40–60 at zur Anwendung, um alle Details scharf zu erhalten. Das Wachs muß noch warm zur Prägung gelangen und ist so lange unter der Presse zu belassen, bis es auf normale Temperatur gekommen ist.

### 7. Das Abformen in Guttapercha und Gummi.

Guttapercha wurde im Jahre 1842 von W. MONTGOMERY zum ersten Male nach Europa importiert[1]).

Da Guttapercha den Vorteil hat, weder von sauren noch von alkalischen Badflüssigkeiten angegriffen zu werden, wird sie vielfach an Stelle von Prägewachs benutzt, vorzugsweise zum Abformen von Gegenständen aus Metall.

Guttapercha wurde zuerst von MEZGER in Braunschweig (1846) und von GUEYTON, Paris (1851), für diesen Zweck empfohlen[2]).

Sie besitzt die Fähigkeit, in heißem Wasser, auch in trockener Wärme, zu erweichen, ohne klebrig zu werden, und nach dem Erkalten wieder zu erstarren, jedoch einen gewissen Grad von Elastizität beizubehalten, so daß man, ohne eine Beeinflussung der Genauigkeit des Abdrucks befürchten zu müssen, das Original davon herauszulösen imstande ist. Man kann in Guttapercha Objekte in einem Stück formen, zu denen man bei Anwendung jeder anderen Formmasse unbedingt mehrere zusammenzusetzende Formstücke nehmen müßte. Bedingung ist jedoch, daß das Modell einen gewissen Druck verträgt, der beim Abformen unter der Presse zur Erzielung eines genauen Abdrucks unbedingt erforderlich ist. So wird Guttapercha z. B. vorzugsweise bei Herstellung von großen Prägeplatten zur Erzeugung künstlicher Narbungen, Maserungen und dergleichen benutzt.

Die Guttapercha wird weder von sauren noch von cyanidischen Bädern angegriffen, verändert ihre Form nicht, hat einen kleinen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und kann wiederholt als Matrizenmaterial dienen. Ihre Beständigkeit gegenüber cyanidischen Lösungen macht die Guttapercha besonders für die galvanoplastische Abformung in cyanidischen Bädern geeignet, also vorzugsweise für die Silber- und Goldgalvanoplastik.

Es ist sehr schwierig, im Handel eine Guttapercha von wirklich guter Qualität zu finden; manchmal ist sie zu alt, spröde (mager) oder mit Gummi vermengt, klebrig (läßt nicht aus) oder mit Faserstoffen verunreinigt, welche die Genauigkeit des Abformens erschweren. Erstere beide Sorten sind überhaupt nicht zu verwenden, letztere Sorte kann man von den Faserstoffen befreien, wenn man sie in 70–80° warmem Wasser erweicht und durchknetet und mit der feuchten Hand die Unreinigkeiten entfernt.

Man achte darauf, das Wasser niemals kochend zu verwenden, weil darin die Guttapercha klebrig wird. Beim Durchkneten verfährt man am besten so, daß man allmählich mit zunehmendem Erweichen des ganzen Laibes die weichen Stücke abreißt und aus jedem einzelnen Stück die Faserstoffe entfernt. Ist dann der ganze Laib zerstückelt, dann knetet man die einzelnen Teile zusammen, wobei man die Hand mit Glycerin befeuchtet, weil das Glycerin das lästige Ankleben der Gutta-

---

1) Pharm. Zbl. (1847) S. 225.
2) F. BINDER: Galvanoplastik (SV.) S. 83.

percha an der Hand verhindert. Das Durchkneten selbst ist Übungssache und muß so lange fortgesetzt werden, bis alle Luftblasen aus der Masse entfernt sind.

Das Abformen mit Guttapercha geschieht in der Weise, daß man die weiche Guttapercha sowohl wie das Modell mit Glycerin und Graphit einschmiert. Der flachgedrückte Laib wird in einen Eisenrahmen gelegt, die Tischplatte der Presse ebenfalls mit Glycerin befeuchtet und nun die Prägung vollzogen. Man läßt Form und Modell wieder bis zum vollständigen Erkalten in der Presse.

Hat man eine Vorrichtung, etwa einen Kasten aus Gußeisen, auf dessen Boden (mit der abzuformenden Modellfläche nach oben) das Modell liegt, und drückt die Guttapercha mittels eines eingepaßten Stempels unter der Presse ein, so erhält man naturgemäß eine der genauesten und vollkommensten Formen.

Der Franzose LENOIR verwendete, um Objekte, welche weniger Druck aushalten, auch mit Guttapercha abformen zu können, eine Mischung von

| | |
|---|---|
| Guttapercha . . . . . . . . . . . . . . . | 10 Tl. |
| Schweinefett . . . . . . . . . . . . . . . | 4 Tl. |
| Harz . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 3 Tl. |

Diese Masse ist so weich, daß sie in erwärmtem Zustande von Hand in die Tiefen des Modells eingedrückt werden kann.

F. BINDER beschreibt das LENOIRsche Verfahren in seinem ausführlichen „Handbuch der Galvanoplastik“[1]) in folgender Weise:

„Zuerst wird die eine Seite oder, wenn sich mehr als zwei Formteile nötig erweisen, ein Stück des Gegenstandes mit Gips umgossen und der Rand des Gipsgusses mit kleinen Löchern versehen. Hierauf wird die Guttaperchamischung, welche bereits in einem Metallkasten in einem Wasserbade bis fast 100° erwärmt worden ist, über die freigebliebene Seite des Modells gelegt und mit den Fingern in alle Vertiefungen des Modells und die Löcher des Gipsgusses eingetrieben. Der Guttaperchaabdruck wird nun abgenommen, nachdem er erhärtet ist, und an seine Stelle ebenfalls ein Gipsabguß gebracht. Endlich bringt man an die Stelle des ersten Gipsabgusses auch Guttapercha und erhält auf diese Weise eine vollständige Matrize des Modells in zwei Stücken, welche sich um so leichter miteinander vereinigen lassen, als die infolge der im Gipsgusse angebrachten Löcher entstandenen Zapfen der einen Hälfte in die Löcher der anderen passen.“

Auf diese Weise kann man ganz zarte Objekte, wie Insekten, Blätter und dergleichen, abformen.

Die Württembergische Metallwarenfabrik, Geislingen-Steige, hat sich ein Verfahren zur Herstellung von einteiligen, unterschnittenen Hohlformen für galvanoplastische Zwecke schützen lassen[2]), wobei Gummiformen Verwendung finden. Bekanntlich lassen sich Rohre, Säulen oder Zylinder aus Beton oder dergleichen, die innen eine glatte, zylindrische Bohrung haben, mit Hilfe eines aus Gummimaterial bestehenden Hohlkernes herstellen, der nach dem Erstarren der Betonmasse dadurch aus dieser gelöst wird, daß die in dem Hohlkern befindliche Luft herausgesaugt und der aus Gummimaterial bestehende Kern infolgedessen etwas zum Zusammenfallen gebracht wird.

Ein ähnliches Verfahren läßt sich auch gemäß der Erfindung für die Galvanoplastik verwenden.

Der Patentanspruch lautet wie folgt:

„Verfahren zur Herstellung von einteiligen, unterschnittenen oder mit Ausbauchungen versehenen Hohlformen für galvanoplastische Zwecke mit Hilfe eines aufblasbaren Gummihohlmodells, dadurch gekennzeichnet, daß die entsprechend dünn und elastisch ausgebildete Wan-

[1]) (SV.) S. 83/4.

[2]) DRP. 501789 vom 1. 1. 1928.

dung des Gummihohlmodells durch Auslassen der im Innern des Gummihohlmodells befindlichen Luft aus den Unterschneidungen oder Ausbauchungen der Höhlung der Form gelöst wird.“

### 8. Abformen in Leim und Gelatine.

Für das Abformen profilierter Objekte läßt sich auch Leim oder Gelatine verwenden. Der Nachteil bei der Verwendung dieser Formmaterialien liegt in der Eigenschaft, von den galvanoplastischen Bädern lösend angegriffen zu werden. Da diese sehr empfindlich gegen derartige organische Verunreinigungen sind und leicht harte und spröde Niederschläge liefern, sucht man sich in der Weise zu helfen, daß man die Oberfläche der zu überziehenden Formen mit Lack, Fett und dergleichen anstreicht. Man kann ferner das Inlösunggehen derartiger Formen verhindern, wenn man sie mit einer Tanninlösung übergießt oder sich die bekannte Tatsache zunutze macht, daß belichtete Chromgelatine unlöslich wird. Zu diesem Zweck läßt man eine Kaliumbichromatlösung auf die Gelatineform einwirken und setzt diese dem Sonnenlicht aus.

Nach einer von Brandely gegebenen Vorschrift[1]) werden auf einem Sandbad 400 g destilliertes Wasser erwärmt und darin 50 g Kandiszucker aufgelöst. Man setzt weißen Leim in kleinen Stücken bis zur Sättigung hinzu und rührt dann noch 5 g pulverisierte Gerbsäure ein. Die fertige Lösung hat eine zarte Fleischfarbe und kann in die feinsten Vertiefungen des Modells eindringen. Die Masse ist nach einigen Stunden soweit erstarrt, daß man sie abheben kann. Um die so erhaltene Form unlöslich zu machen, wird sie mit an Chromsäure gesättigtem Rosmarinöl oder anderen Chromsäure lösenden Ölen überpinselt. Zum Leitendmachen der Oberfläche kann Graphit, Kupferschliff oder dergleichen dienen.

Meist verwendet man jedoch Leim oder Gelatine nur zum Vervielfältigen des Modells, um alsdann Formen aus anderem Material, wie Wachs, Gips usw., anzufertigen, wofür eine Auflösung von 4 Teilen Leim und 1 Teil Sirup in Wasser sich am geeignetsten erwiesen hat. Um diese Technik hat sich Brandely besonders verdient gemacht. Um nach seiner Vorschrift z. B. einen Becher abzuformen, verfährt man wie folgt[2]):

Auf einer Glasplatte oder eingeölten Marmorplatte wird ein Gipsblock geformt und dieser mit einem Hohlraum versehen, der tunlichst die Form des abzunehmenden Modells hat. Auf das Modell wird nun mit Bleistift eine Halbierungslinie gezeichnet und das Modell soweit in den Gipsblock eingelassen, bis die Gipsoberfläche mit der gezeichneten Linie übereinstimmt. Die übrigbleibenden Hohlräume zwischen Gips und Modell werden mit rotem Modellierwachs möglichst genau ausgefüllt. Ferner fertigt man einen doppelten Formkasten von Gips, wie solche in der Metallgießerei gebräuchlich sind; dieser besteht aus zwei rechtwinkeligen Rahmen, von welchen der obere gegen den unteren dadurch in seiner Lage erhalten wird, daß an dem ersteren angebrachte Stifte in die Löcher des zweiten eingreifen. Die Gipsplatte wird ganz eben auf zwei Unterlagen gelegt, das Gefäß durch irgendeine unterhalb der Platte angebrachte Vorrichtung unterstützt und darauf der mit Löchern versehene Teil des Gießkastens so, daß die Löcher nach unten zu liegen kommen, darübergedeckt.

Außerhalb verstreicht man alle Fugen mit Formmasse, ölt das Modell und das Innere des Kastens und gießt denselben bis an den Rand mit Leim voll, wobei man alle Vorsichtsmaßregeln zur Vertreibung von Luftblasen anwendet.

Sobald der Leim erstarrt ist, dreht man das Ganze um, so daß das Oberste zu unterst zu liegen kommt, und nimmt die Gipsplatte ab, ohne das Modell aus seiner

[1]) F. Binder: Galvanoplastik (SV.) S. 84/5.
[2]) F. Binder: Galvanoplastik (SV.) S. 85/7.

Lage zu bringen. Es ist demnach die eine Hälfte des Modells abgeformt und muß nun die gleiche Operation mit der anderen Hälfte vorgenommen werden.

Zu diesem Zweck legt man die zweite Hälfte des Gießkastens auf die erste, so daß die Stifte der ersten Hälfte in die Löcher der zweiten greifen. Um zu verhindern, daß der Leim, den man in die zweite Hälfte des Formkastens gießt, in dem der ersten Hälfte hängen bleibt oder sich mit ihm verbindet, bedeckt man diese mit einem Streifen feinen Papiers, welches in Öl getränkt ist. Man ölt hierauf auch die zweite Hälfte des Modells und des Kastens und gießt die Leimlösung hinein. Wenn das Ganze erkaltet ist, nimmt man die eine Hälfte des Formkastens von der oberen ab, welche, da sie verjüngt gearbeitet ist, sich leicht von der Leimform abhebt; man nimmt dann die Hälfte der letzteren von selbst ab, legt sie in den Kasten zurück und hebt das Modell heraus. Man hat jetzt zwei Formhälften, in die man Gips, Wachs oder Stearin gießt. Ist die Formmasse beider Hälften erstarrt, so nimmt man sie heraus und fügt sie zusammen, die Gipshälften, indem man sie durch flüssigen Gips verbindet, die Stearin- (oder ähnliche) Hälften durch vorsichtige vorhergegangene Erwärmung der zu verbindenden Flächen.

Man kann aber auch Gegenstände dieser Art auf eine andere Weise formen: Man läßt einen etwas konischen Mantel von Kupfer oder Weißblech herstellen, stellt das zu formende Gefäß aufrecht auf eine Marmorplatte und befestigt der Richtung der Höhe nach mit arabischem Gummi einen dünnen Seidenfaden, dessen Enden oben und unten vorstehen. Nun setzt man den Mantel so darüber, daß das Stück genau in der Mitte steht, verkittet den Mantel und gießt nun den Leim ein. Sobald er erstarrt ist, nimmt man den inwendig geölten Mantel weg, vereinigt die beiden Fadenenden und schneidet damit die Leimform der Länge nach auseinander. Darauf nimmt man das Modell aus der elastischen Leimform heraus, bringt letztere in den Mantel zurück und gießt die Formmasse hinein.

Solche Arbeiten müssen in bezug auf die Wärmeverhältnisse mit Überlegung ausgeführt werden, um zu verhüten, daß der Leim schmilzt.

Der Gips darf nicht mit zuviel Wasser angerührt werden, weil sonst das noch freie Wasser, welches beim Erstarrungsprozeß warm wird, den Leim lösen würde. Um zu verhüten, daß die Gipsmasse eine höhere Temperatur annimmt, muß der Gips mit dem ihm zugedachten Wasser sofort zusammengerührt werden. Die Leimform ist vor Verwendung erst abzukühlen.

Das von R. RAUSCHER[1]) vorgeschlagene Verfahren zur Herstellung von galvanoplastischen Formen beruht darauf, daß die Chromleimform mit einer sie stützenden Hinterlage versehen wird, wobei die Leimform mit einer Metallisierungsschicht bedeckt wird. Das Verfahren zeichnet sich vor den früheren dadurch aus, daß die Formen leichter hergestellt werden können, daß ferner von komplizierten Modellen mit unterschnittenen Teilen ohne Schwierigkeiten gute, zuverlässige Formen angefertigt werden können.

Um dies zu erreichen, wird von dem zu vervielfältigenden Gegenstand ein Abguß oder Abdruck in Gips, Metall oder sonst einem Material hergestellt, wodurch man ein Negativ erhält. Diese Form 1, aus welcher beliebig viele Formen für galvanoplastische Vervielfältigungen gewonnen werden können, besitzt außen einen Rand von ungefähr 2 cm Höhe. Zu der Form 1 wird eine Prägeform gemacht, welche, als Deckel auf die Form 1 gelegt, soweit in diese hineinreicht, daß sie mit Ausnahme des Randes mit allen ihren Teilen etwa 3 mm von allen Teilen der Form 1 entfernt bleibt. Die Form 1 wird mit chromsäuregesättigtem Rosmarin- oder anderen chromsäurelösenden Ölen bepinselt. Sodann wird guter Leim mit Glycerin

[1]) DRP. 91900 vom 1. 10. 1896; Z. Elektrochem. 4 (1897/8) S. 301/2.

im Wasserbade zu einem dünnflüssigen Brei gekocht und in die Hohlform 1 gegossen. Jetzt wird vermittels der Prägeform 2, die nur in den ungefähren Umrissen die Form des zu vervielfältigenden Gegenstandes zeigt, der in der Form 1 befindliche, mit Chromsäure übergossene Leim fest zusammengepreßt. Durch dieses Zusammenpressen gewinnt nicht nur der Leimguß an Schärfe, sondern er wird auch, was die Hauptsache ist, vollständig von der Chromsäure durchdrungen. Ist der Leimguß erkaltet, so hebt man ihn mit dem fest an ihm haftenden Prägestempel 2 aus der Hohlform 1, bestreicht den Leimguß noch einmal mit dem chromsäurehaltigen flüchtigen Öl und setzt ihn dem Lichte aus. Das chromsäurehaltige flüchtige Öl dringt dadurch in die obere Schicht des Leimgusses ein, und die Chromsäure bildet mit dem Leim, vom Lichte beeinflußt, eine lederartige Masse, die vollständig elastisch bleibt, nicht erhärtet und gegen Wärme und Nässe fast unempfindlich ist.

Dieser so gewonnene Leimguß 3 ist für die eigentliche, für den Niederschlag brauchbare Form eine Modellform. Der Leimguß 3, der nun durch die Einwirkung des Lichtes dunkler geworden ist, wird mit einem weichen Pinsel eingefettet und in derselben Weise wie eine galvanoplastische Form behandelt, mit Graphit bestreut und vermittels eines weichen Pinsels graphitiert. Auf diese Graphitschicht wird Bronzepulver gestreut und in derselben Weise verrieben wie Graphit. Dann wird diese doppelte Schicht mit einer Lösung von Guttapercha in Schwefelkohlenstoff bestrichen, hierauf mit einer Schellacklösung, der Damarlack zugesetzt ist, nochmals überzogen. Der Zusatz von Damarlack geschieht, damit die Haut leichter an der aufzugießenden Masse haftet und sich dadurch leichter vom Leimguß loslöst.

Wenn diese so gewonnene Haut trocken ist, was sehr bald geschieht, wird die Leimform mit einer Wachsmasse begossen, welche folgende Bestandteile enthält:

weißes Wachs mit Stearin gemischt,
Asphalt,
etwas venetianischen Terpentin,
Schweinefett,
Schneeweiß,
Kienruß.

Diese Wachsmasse nimmt die auf der Leimform 3 durch die Behandlung mit Graphit, Bronzepulver, Guttapercha und Schellacklösung entstandene feste Haut vollständig von der Leimform 3 mit und ergibt einen haarscharfen, mit einer elektrisch leitenden Haut überzogenen Abguß der Leimform, welcher nun, um als Niederschlagsform fertig zu sein, nur blank graphitiert zu werden braucht.

Es ist klar, daß dieser mit der in oben beschriebener Weise erzeugten metallischen Haut überzogene Wachsabguß bedeutend besser galvanisch leitend sein muß als nur mit Graphit überzogene Guttapercha- und andere Formen.

Weiter gestattet dieses Verfahren, bedeutend größere Gegenstände mit größeren Erhöhungen und Vertiefungen durch Kupferniederschlag herzustellen, als dies bei den üblichen Verfahren, bei welchen der niederzuschlagende Gegenstand vermittels Guttapercha aufgebracht wurde, möglich war.

Das bisher beschriebene Verfahren läßt sich in etwas anderer Form auch für ganze Figuren verwenden, indem man nämlich das zu vervielfältigende Modell, z. B. eine ganze Figur, nachdem sie in entsprechender Weise abgehälftet ist, in Gips, Metall oder anderem stabilem Material abformt, und zwar so, daß die beiden Formenteile, die hierdurch entstanden sind, je eine Hälfte der zu vervielfältigenden Figur erhaben zeigen, also nicht, wie bei dem vorhin beschriebenen Verfahren für die Reliefs, vertieft.

Gerade bei diesen Modellen und überhaupt bei Leimformen, welche große Höhe und Tiefe haben, ist ein Abguß mit flüssiger Wachsmasse ohne die Schutzhaut gar nicht möglich, weil die heiße Wachsmasse die Höhe der Leimform, wenn diese nicht in der angegebenen Weise geschützt ist, einfach wegschmilzt und in sich aufnimmt, wodurch der Abguß für die Galvanoplastik vollständig unbrauchbar würde. Diese Schutzhaut schützt sämtliche zarten Stellen der Leimform vor der Berührung mit der heißen Wachsmasse. Es ist daher ein Zerstören bzw. Stumpfwerden der Form ausgeschlossen.

Mit der vorbeschriebenen Technik ist es möglich, ganze Figuren abzuformen und galvanoplastisch zu vervielfältigen. Allerdings wird diese Methode heute nur selten benutzt, da man sich in der Großgalvanoplastik meistens des sogenannten „Hohlgalvanoplastikverfahrens" bedient, nach welchem heute sämtliche Kunstwerke, wie öffentliche Denkmäler, Bauschmuck, Grabmäler usw., hergestellt werden. Dieses Verfahren erfordert zunächst die Anfertigung einer geeigneten Hohlform, auf deren Innenseite der Kupferniederschlag aufgebracht wird. Wie die Württembergische Metallwarenfabrik, Geislingen-Steige, angibt, wird diese Hohlform von geübten Kunstformern an Ort und Stelle direkt über das Original-Ton-Modell abgeformt. Bei kleineren Arbeiten kann sie nach gegebener Anweisung vom Künstler selbst abgenommen werden. Diese Hohlform gibt alle Feinheiten mit der Treue des Originals wieder, und in der gleichen Originaltreue bildet der Kupferniederschlag auch dann diese Form nach, so daß auch die geringsten Einzelheiten des Originalmodells im Metall wiedergegeben werden. Ein Schwinden des Niederschlages findet hierbei nicht statt. Diese erste Hohlform kann durch Gelatineformen beliebig oft und mit gleicher Genauigkeit vervielfältigt werden, wenn eine größere Zahl von Metallnachbildungen verlangt wird. Diese Technik gestattet demnach, selbst Nachbildungen für wissenschaftliche Zwecke herzustellen, bei denen auf die Wiedergabe der allerfeinsten Details größtes Gewicht gelegt wird.

Wird statt der „verlorenen Form" ein positives Gipsmodell zur Nachbildung geliefert, so muß erst die erforderliche Hohlform davon hergestellt werden. Es geschieht dieses durch ein eigenes Verfahren der Württembergischen Metallwarenfabrik, das ermöglicht, auch in diesem Falle eine Form zu erzielen, die an Treue und Feinheit in der Wiedergabe aller Einzelheiten des Modells der „verlorenen Form" nicht nachsteht und auf anderem Wege kaum erreichbar ist. Ist so eine genaue Hohlform geschaffen, so ist das gute Gelingen der Arbeit gewährleistet. Die Erzeugung des galvanoplastischen Kupferniederschlages in beliebiger Stärke und in vollkommener Dichtigkeit erfolgt mit größter Sicherheit und liefert ein stets gleichmäßig gutes Erzeugnis. Die Stärke des Kupferniederschlages richtet sich naturgemäß nach der Größe der Figur und beträgt 2–8 mm. Eine Grenze für die Kupferschichtstärke selbst ist nicht gezogen, nur brauchen erheblich starke Niederschläge auch mehr Zeit zu ihrer Herstellung. Eine nachträgliche Ziselierung der Niederschläge, wie bei Bronzeabgüssen üblich, ist bei der galvanoplastischen Modellwiedergabe nicht nötig, kann aber ebenso wie bei Guß vorgenommen werden. Ebenso wird in üblicher Weise die fertige Arbeit durch Bildung echter Patinas verschönert.

### 9. Das Abformen mit Blei-Wachs-Matrizen.

Dieses Verfahren, das von H. SCHIMANSKY[1]) stammt, beruht auf der Anwendung dünner Bleifolien, die mit einer dünnen Wachsschicht einseitig überzogen sind, während die Rückseite mit einer isolierenden Schicht bedeckt ist. Die Vorderseite dieser

[1]) DRP. 170908 vom 29. 3. 1905 und Zusatzpatent 212133; verwertet von der Firma C. Beensch, Görlitz-Moys.

Matrizen ist bereits graphitiert, und es sind solche fertig präparierten „Blei-Wachs-Matrizen“ zu niedrigem Preis und in allen Formaten erhältlich. Je nachdem, was abgeformt werden soll, ob Schriftsätze, Holzstöcke, Autotypien, Zinkätzungen usw., wird die Bleifolie stärker oder schwächer gewählt.

Das Prägen selbst geschieht mittels eines Kalanders, welcher entweder von Hand oder auch maschinell angetrieben wird. Abb. 622 zeigt einen solchen Kalander mit eingebautem Elektromotorantrieb[1]). Der Arbeitsgang ist denkbar einfach. Die Originale werden mit der Bildseite nach oben auf den Tisch des Kalanders gelegt, vorher mit Benzin unter Zuhilfenahme einer Fiberbürste gut gereinigt und hierauf

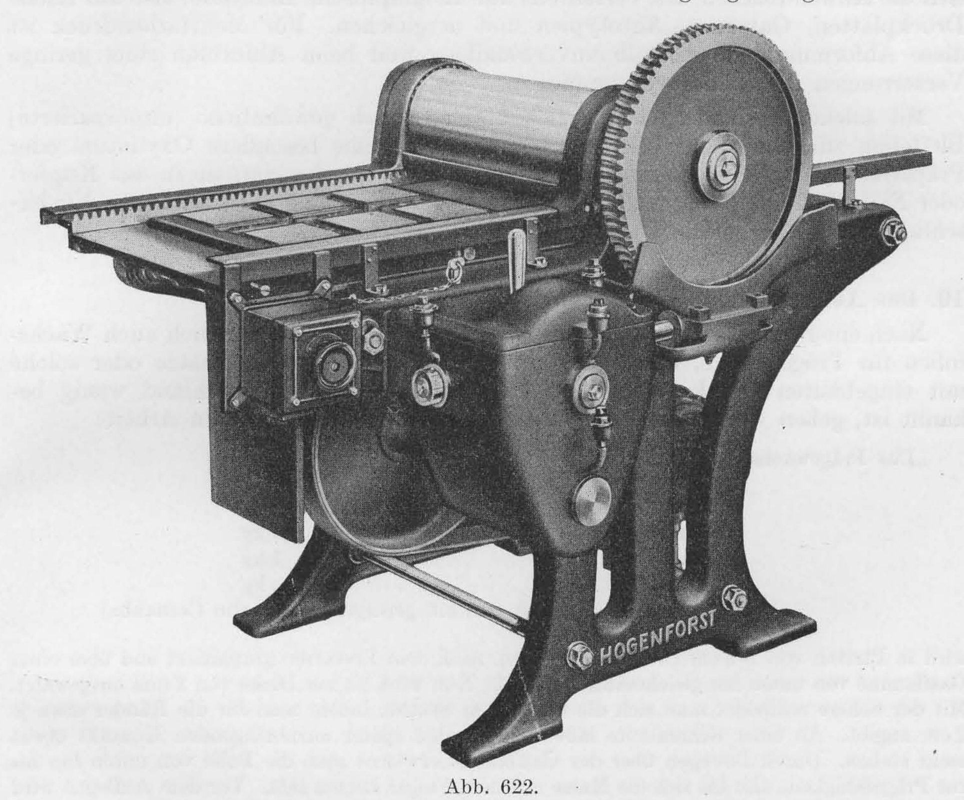



Abb. 622.

kurz mit Graphit eingebürstet. Die Blei-Wachs-Matrize wird ebenfalls, nachdem sie mit einer Schere auf das richtige Maß geschnitten wurde, mittels einer breiten Graphitierbürste graphitiert und mit der präparierten Seite nach unten auf das abzuformende Original gelegt. Hierauf kommen ein oder mehrere Blatt Zeitungspapier und schließlich eine etwa 3 mm dicke Filzplatte. Man läßt nun durch Drehen der Kalanderwalze, die seitlich eine Zahnung besitzt, welche in eine am beweglichen Tisch des Kalanders angebrachte Zahnstange paßt, den Tisch mit dem Original nebst der daraufliegenden Blei-Wachs-Matrize unter der Walze durchgehen, wobei genügend Druck ausgeübt werden kann, um die größten Stücke in höchst einfacher Weise abzuformen. Nach dem Abheben der geprägten Matrize wird dieselbe nochmals graphitiert, mit Spiritus übergossen und sofort in das Galvanoplastikbad eingehängt. Wenn die Matrizen mit Kupferdrähten in die Bäder ein-

[1]) Hersteller: A. Hogenforst, Leipzig.

gehängt werden, so müssen von der Bildseite her geeignete Löcher in die Matrize gedrückt werden, damit der Zuleitungsdraht einen sicheren Kontakt mit der Bleifolie erhält. In bewegten Bädern empfiehlt es sich, die Matrizen auf Schieferplatten aus säurefestem Schiefer oder Glas zu befestigen, um ein Hinundherschaukeln derselben innerhalb der Lösung und damit schlechten Kontakt zu vermeiden.

Eine richtig vorbereitete Matrize ist in wenigen Minuten gedeckt, ein Vorteil gegenüber der Prägung in Wachs, der jedem Fachmann einleuchten wird. Natürlich sind ornamentale Objekte auf diese Weise nicht abzuformen, sondern es beschränkt sich die Anwendbarkeit des Verfahrens auf die graphische Industrie, also auf flache Druckplatten, Galvanos, Autotypien und dergleichen. Für Mehrfarbendruck ist diese Abformmethode deshalb unverwendbar, weil beim Abformen stets geringe Verzerrungen des Bildes vorkommen.

Mit solchen Kalandern lassen sich übrigens auch gewöhnliche (unpräparierte) Bleifolien zum Abprägen benutzen, es muß aber eine besondere Oxydation oder Präparierung der Bleifolie nach der Prägung erfolgen, ehe man sie in das Kupfer- oder Nickelbad bringt, damit das Galvano ohne Verzerrung nach erfolgtem Niederschlagsprozeß abgenommen werden kann[1]).

## 10. Das Abformen mit Wachsfolien.

Nach einer von E. Heilig stammenden Beschreibung[2]) eignen sich auch Wachsfolien für Prägezwecke, und zwar vornehmlich für reine Schriftsätze oder solche mit eingebauten Druckstöcken. Da dieses Verfahren in Deutschland wenig bekannt ist, geben wir nachstehend einen Auszug aus der erwähnten Arbeit:

„Das Prägewachs, bestehend aus

| | |
|---|---|
| gelbem Bienenwachs . . . . . . . . . . | 6 kg |
| weißem, sogenanntem Bügelwachs . . . . | 4 kg |
| Galvanographit . . . . . . . . . . . . | 1 kg |
| Stearin . . . . . . . . . . . . . . . . | 1/2 kg |
| (im Sommer empfiehlt sich ein geringer Zusatz von Carnauba) | |

wird in Platten von 2–3 cm Dicke ausgegossen, nach dem Erstarren graphitiert und über einer Gasflamme von unten her gleichmäßig erwärmt. Nun wird bis zur Dicke von 2 mm ausgewalzt. Mit der Schere schneidet man sich die benötigten Stücke, indem man für die Ränder etwa je 2 cm zugibt. An einer Schmalseite läßt man für den später anzubringenden Kontakt etwas mehr stehen. Durch Bewegen über der Gasflamme erwärmt man die Folie von unten her bis zur Prägefähigkeit, also bis sich die Masse mit dem Finger kneten läßt. Vor dem Auflegen wird sie noch einmal graphitiert. Als Prägeauflage nimmt man einige Seidenbogen und ein oder zwei dünne Filze von je 1 mm Stärke. Man hüte sich vor zu starkem Druck. Das Prägen ist Gefühlssache und muß gründlich geübt werden. Die Folie legt sich sauber, ähnlich einer gut geschlagenen Handmater, in die Weißen, so daß kein Abschneiden mehr nötig ist. Natürlich kann man Linien und Klischees mit der Abdeckflamme abrunden. Da die Folie schon vor der Prägung gut graphitiert war, ist das nachträgliche Graphitieren viel weniger zeitraubend als bei früheren Wachsprägungen. Nach dem Graphitieren bringt man durch Einschmelzen den Kontakt an, am besten einen T-förmigen Haken aus Kupferstreifen. Die Ränder brennt man mit heißem Eisen ab und überreibt die Rückseite mit benzinfeuchtem Lappen. Die größte Schwierigkeit bereitet dem Anfänger das Auswalzen, doch nach wenigen Versuchen gelingt es jedem intelligenten Lehrling, tadellose spiegelglatte Wachsbahnen auszuwalzen. Die Walzen müssen während des Walzvorganges ständig durch Abreiben mit benzinfeuchtem Lappen rein gehalten werden.“

[1]) Siehe auch „Herstellung von Nickelklischees“.
[2]) Reproduktion 7 (1936) S. 192.

## 11. Das Abformen mit Blei und das Bleiprägeverfahren.

Das wichtigste Prägeverfahren für die moderne Galvanoplastik im Großbetrieb ist unstreitig das Bleiprägeverfahren, und es hat dort sowohl das Wachs- wie auch das Celluloidprägeverfahren fast völlig verdrängt, vielleicht mit einer einzigen Ausnahme, der Abprägung von Holzstöcken. Obwohl das Wachsprägeverfahren das ältere der in der graphischen Branche üblichen Verfahren ist, erfordert es in seiner Anwendung größere Übung als das Bleiprägeverfahren, das sich fast universell für alle Zwecke, insbesondere zur Herstellung der für Mehrfarbendruck erforderlichen genauen Passung eignet. Gegen die Anwendung des Celluloidprägeverfahrens im Großbetrieb spricht die Feuersgefahr der Celluloidfolien und der ganz unregelmäßige Schwund, der dieses Material für Farben- und Paßformen ungeeignet macht.

Die Wichtigkeit des Bleiprägeverfahrens für die graphische Industrie berechtigt deshalb, etwas ausführlicher die Entwicklung dieser Technik zu beschreiben:

Zunächst wurde versucht, Flachdruckplatten mit der hydraulischen Presse in plan gehobelte Bleiplatten von 6–10 mm Dicke abzuprägen. Zu diesem Zweck wurden die Bleiplatten auf den Tisch der hydraulischen Presse gelegt, die zu prägende Druckplatte darauf gelegt und unter langsam ansteigendem Druck unter Kontrolle des angebrachten Manometers geprägt. Es zeigte sich aber, daß auf diesem Wege nur verhältnismäßig kleine Objekte, etwa von Briefmarkengröße, einwandfrei geprägt werden konnten. (Ein Versuch, diese Abprägungen unter einer Spindelpresse vorzunehmen, erwies sich als nicht durchführbar, da bei der plötzlichen Schlagwirkung das Blei zu rasch ausweicht und die Druckplatte selbst allzu leicht zerstört wird.)

E. Albert, München, gelang es nun, in den Jahren 1902–1904 eine Methode zur rationellen Herstellung von Bleimatrizen zu finden, die allgemein heute unter dem Namen „Albert-Galvanos" bekannt sind.

Die Herstellung derselben wurde durch das DRP. 177287 vom 25. 11. 1902 patentamtlich geschützt; der Patentanspruch dieses „Verfahrens zur Herstellung von Matrizen für die galvanoplastische Nachbildung von Druckformen" lautet:

„Verfahren zur Herstellung von Matrizen für die galvanoplastische Nachbildung von Druckformen nach Einprägen der Druckformen in weiches Metall, dadurch gekennzeichnet, daß eine Metallplatte von solcher Stärke zur Verwendung kommt, daß sie für sich ohne Deformierung benutzt werden kann, und daß beim Prägen hinter die Metallplatte eine weiche elastische Zwischenlage gelegt wird, welche das Metall in die Vertiefungen der Druckform hineinpreßt."

E. Albert sagt über sein Verfahren[1]):

„Jeder Galvanoplastiker weiß, daß beim Prägen von gemischten Satz- und Bildformen der Satz schon lange bis auf die Punzen ausgeprägt ist, bevor die Schatten z. B. eines Holzschnittes oder einer Autotypie fertig sind. Genannte vollständig durchfeuchtete Pappe verhielt sich beim Prägen nun genau so, wie das durch Erwärmen weich gemachte Wachs oder die Guttapercha, d. h. es mußte durch die feuchte Pappe das vorgelegte Bleiblättchen sich zuerst in die großen und zuletzt in die kleinsten Vertiefungen der Druckform einprägen. Trotz der enormen Duktilität des Bleies konnte natürlich das Bleiblättchen diesen Anforderungen an Ausdehnung nicht genügen, sondern es zerriß infolge dieser Überbeanspruchung an vielen Stellen. Damit war dieses Verfahren für die Praxis erledigt, es hätte höchstens für Formen mit sehr seichten Niveauunterschieden Verwendung finden können, aber auch hierfür nicht in der Technik von heute mit durchgängig größeren Formaten.

Man muß hierbei bedenken, daß z. B. auf dem mm² einer Autotypie 36 Vertiefungen vorhanden sind, in welche das Bleiblättchen hineingeprägt werden mußte und an dessen 144 Seiten-

[1]) Zur Theorie und Praxis der Metallmatrize. München und Berlin 1905. Albert-Companie München, Müllerstraße 35.

wänden pro mm² es sich anlegte. Es ist namentlich bei unterätzten Druckformen eine ziemliche Gewalt nötig, um die Matrize von dem Prägematerial zu trennen, und daher ist es unmöglich, mit dem Bleiblättchen, das im Interesse der Druckverminderung sehr dünn sein muß, bei größeren Formaten unter gleichzeitiger Erhaltung der ebenen Oberfläche zu manipulieren.“

Diese Methode der Prägung, bei welcher die den Dunkelheiten des Originals entsprechenden Partien erst ausgeprägt werden können, wenn das Prägematerial in die letzten Winkel der größten Vertiefungen einer Druckform hineingetrieben ist, ist keine absichtliche oder freiwillige, sondern ist bedingt durch die physikalischen Eigenschaften des Materials selbst. Der Druck, der nötig ist, um das Prägematerial in die kleinsten Vertiefungen hineinzuprägen, kann nicht aufgebracht werden, solange das Prägematerial noch Gelegenheit hat, nach einem freien Raum auszuweichen.

Infolge dieser Eigenschaft müssen die Matrizen einer umfangreichen Bearbeitung unterzogen werden, da die großen eckigen Erhöhungen der Matrize, die den Vertiefungen der Druckform entsprechen, die Weiterentwicklung des Galvanos, namentlich auch die Bildung des Kupferniederschlages auf der Matrize behindern würden. Es geschieht dies in bekannter Weise durch Abschaben und Abflammen der hochstehenden Stellen.

Diese so notwendige Bearbeitung würde natürlich an den aus dünnen Bleiblättchen bestehenden Matrizen unausführbar sein, und auch aus diesem Grunde ist die Anwendung des Verfahrens für Strichätzung, Holzschnitt und Schriftsatz ausgeschlossen.

Im Vorhergehenden wurde es als das Merkmal der bisher zur Herstellung von Matrizen benutzten Körper bezeichnet, daß die Aufprägung der größten Vertiefungen vor der der kleinsten erfolgt; bei Weichmetallen, insbesondere Blei, ist das Gegenteil der Fall. Hier ist die Festigkeit des inneren Zusammenhanges der Körpermolekeln im Gegensatz zu der erwärmten Wachs- und Guttaperchamasse oder der durchfeuchteten Pappe eine soviel größere, daß bei Beginn des Druckes das seitliche Ausweichen vermieden wird, wodurch das Prägematerial zuerst in der Richtung des Druckes ausweicht und die kleinsten Vertiefungen ausfüllt. Erst bei steigendem Druck, der nötig ist, um das Blei auch in die großen Vertiefungen der Druckform einzuprägen, beginnt dann auch das Blei in der Gegend der zuerst gedruckten Partien seitlich auszuweichen.

Dieses Schieben des Bleies hat, abgesehen davon, daß die bereits geprägten kleinen Punkte, die den kleinsten Vertiefungen der Druckform entsprechen, wiederum abgeschert werden, den weiteren Nachteil, daß das Blei sich in diese kleinsten Vertiefungen festsetzt und daß durch dieses „Verbleien“ das Original direkt unbrauchbar gemacht wird.

Außerdem gibt es keinen Letternsatz, keinen Holzschnitt usw., dessen Druckelemente, namentlich wenn solche isoliert stehen, dem enormen Druck widerstehen könnten, der gebraucht wird, um eine mindestens 5 mm dicke Bleiplatte in die großen Vertiefungen hineinzuprägen.

Eine solche Stärke der Bleiplatte wäre aber gerade so wie bei Wachs- und Guttaperchaprägung notwendig, da der Höhenunterschied zwischen Druck- und Ausschlußfläche etwa eine Cicero = 4,5 mm beträgt.

Mit den vorhandenen Mitteln konnte man also weder mit dünnen noch mit dicken Metallplatten Matrizen herstellen, und man war gezwungen, sich mit der alten und qualitativ minderwertigen Wachs- und Guttaperchamatrize zu behelfen, bis es Albert im Jahre 1903 gelang, eine Methode für die rationelle Herstellung von Metallmatrizen zu finden.

Diese Methode basiert auf einer Anzahl früher in allen Kulturstaaten patentrechtlich geschützt gewesener Erfindungen, und es soll in folgendem kurz das Charakteristische dieser Verfahren besprochen werden:

Die Grundlage für die Lösung des Problems lag vor allem in der Wahl einer solchen Stärke der Metallplatte, daß die nötigen Manipulationen zur Herstellung der Matrize und deren Weiterbearbeitung ohne Deformation durch die Hand eines jeden Arbeiters betätigt werden konnten, sowie in einer neuen Prägemethode, welche ermöglichte, die Stärke der Prägeplatten wesentlich geringer zu wählen, als die Reliefunterschiede der Druckform betragen.

Die Erkenntnis, daß bei dem Galvano für graphische Zwecke das Einprägen der Matrize in die großen Vertiefungen nur durch die drucktechnische Notwendig-

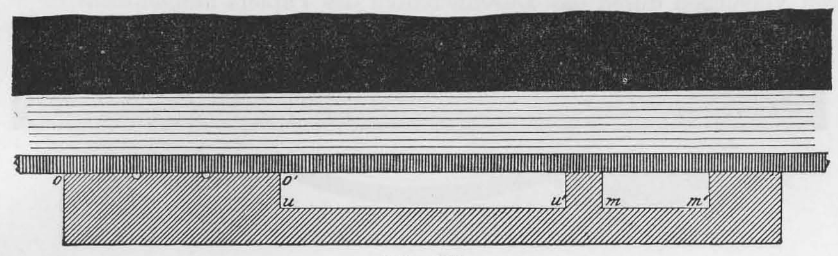



Abb. 623.

keit geboten ist, damit bei nachträglicher Drucklegung des Galvanos die Weißen nicht schmieren, daß also nicht, wie bei galvanoplastischen Nachbildungen von Medaillen und Münzen, die vollkommen detaillierte Wiedergabe aller Niveauunterschiede des Originals die Aufgabe bildet, führte zu dem Wege, durch die Hinterlage eines weichen Körpers die etwa 2 mm dicke Bleiplatte nur so weit in die Vertiefungen hineinzudrücken oder -zubiegen, als dies aus drucktechnischen Gründen verlangt wurde.

Demnach beruht diese Prägemethode auf einer Kombination von Prägen und Biegen. Die Durchbiegung des Bleies wird hier eine um so größere, je größer und breiter die vertiefte Fläche ist, und das Galvano erhält dadurch automatisch alle Weißen von einer solchen Tiefe, daß diese beim Druck nicht schmieren.

Der Vorgang soll durch Abb. 623 und 624 erläutert werden:

Abb. 623 stellt die Anordnung von Drucktiegel, Bleiplatte und weicher elastischer Zwischenlage vor dem Moment der Prägung dar. Das hierzu verwendete Material muß von Haus aus oder infolge seiner Anordnung bestimmte Eigenschaften haben, und zwar muß es weicher als das Prägematerial sein. Es muß zusammendrückbar sein, ohne unter Druck wesentlich seitlich auszuweichen, es muß aber auch der Kompression infolge von Elastizität oder innerer Reibung einen gewissen Widerstand entgegensetzen, um mit dieser Widerstandskraft die Bleiplatte da, wo sie hohl liegt, durchbiegen zu können. Ein solcher Körper soll aber nicht so sehr weich sein im Sinne seiner Verwandtschaft zum tropfbar flüssigen Aggregatzustand, wie z. B. erwärmtes Wachs, sondern er soll porös weich sein, entweder gemäß seiner Natur oder gemäß seiner Anordnung; letztere wird meist im Prinzip basieren auf der Erzeugung vieler leerer Zwischenräume im Material (Holzwolle und Schnee sind weicher als Holz und Eis) oder auf der vielfachen Übereinanderlagerung dünner Schichten des Materials.

Solche Körper lassen sich komprimieren, ohne zu sehr seitlich auszuweichen. Nähert sich der Charakter des Körpers aber mehr dem tropfbar flüssigen Zustand, so müssen um so mehr elastische Eigenschaften hinzukommen, welche durch ihre

Tendenz, die erlittene Gestaltänderung wieder auszugleichen, dem seitlichen Ausweichen entgegenwirken, oder es müssen anderweitige Hemmungen angeordnet werden. Ein gewisser Grad von Elastizität ist außerdem nützlich im Interesse der Durchbiegung der Prägeplatte an den freiliegenden Stellen.

Eine solche Zwischenlage kann zweckentsprechend aus einer Anzahl Papierlagen bestehen und eine solche ist sowohl durch die Eigenschaft der Papierfaser selbst, wie auch durch die dazwischen lagernde Luft weich und elastisch in bezug auf die zur Prägefläche vertikale Richtung, während andererseits durch die Textur des Papierstoffes die nötigen Hemmungen in der zur Prägefläche parallelen Richtung gegeben sind, um nach Beginn des Druckes ein Wandern des weichen Zwischenkörpers seitwärts zu verhindern. Letztere wichtige Eigenschaft wurde bei den früheren Versuchen durch das Durchfeuchten des Papiers aufgehoben.

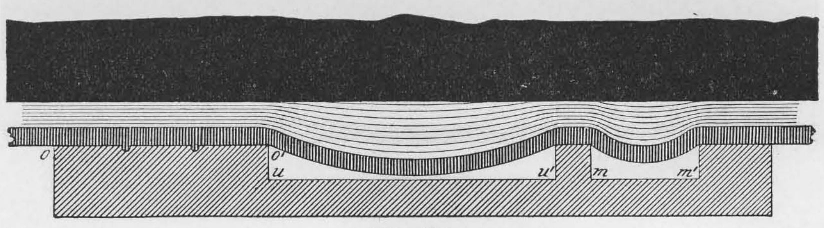



Abb. 624.

In Abb. 624 hat sich der Drucktiegel so gesenkt, daß infolgedessen die Zwischenlage gegenüber den Stellen *oo'*, von denen der erste Gegendruck ausgeht, auf die Hälfte ihres Anfangsvolumens komprimiert ist. In dem Moment, wo die Zwischenlage durch Kompression den Härtegrad des Prägematerials erreicht hat, wird dasselbe bei der nächsten Steigerung des Druckes in die kleinen Vertiefungen der Fläche *oo'* eingeprägt. Gleichzeitig wird an den Stellen, welche gegenüber *uu'* liegen, das hier vollkommen frei liegende und daher keinen Gegendruck ausübende Blei durch die Widerstandskraft der Zwischenlage in den hohlen Raum *uu'* hineingedrückt.

Das gleiche ist der Fall gegenüber den Stellen *mm'*, jedoch erfolgt hier das Durchbiegen in geringerem Maße, gerade so, wie dasselbe Gewicht ein Brett, das in 2 m Entfernung unterstützt ist, mehr durchdrückt als ein solches, dessen Stützpunkte nur 1 m voneinander entfernt sind.

Dies entspricht auch der drucktechnischen Notwendigkeit, da die Weißen in der Presse um so leichter schmieren, je größer ihre Ausdehnung ist.

Es war also immer der grobe Fehler gemacht worden, nach denselben Prinzipien, die sich bisher für Wachs und Guttapercha bewährt hatten, auch einen Körper von so ganz anderem physikalischen Charakter, wie Blei, behandeln zu wollen. Der Prägevorgang mußte in der Hauptsache ausgeschaltet und durch einen Biegevorgang ersetzt werden; dies wurde ermöglicht durch passende Stärke des Prägemetalls und Hinterlagerung desselben mit einem weichen nachgiebigen Körper, der in seiner Ausdehnbarkeit parallel zur Prägefläche durch seine Textur oder sonstwie gehemmt war.

Durch diesen Biegevorgang wurde der erforderliche Prägedruck unter Umständen auf den zehnten Teil seiner sonstigen Größe vermindert, so daß auch von Holzschnitten und Schriftsatz Metallmatrizen hergestellt werden konnten.

Am wenigsten zum Ausdruck kommt diese Druckverminderung bei Druckformen mit sehr vielen feinen und engstehenden Druckelementen, wie z. B. Autotypien, bei denen je nach Charakter des Bildes ein Druck von 500–1000 kg/cm²

ausgeübt wird; dies ist mehr, als bisher bei Wachs und Guttapercha gebraucht wurde.

Die Frage der Herstellung der Metallmatrize war also nur für bescheidene Formate gelöst, denn wenn auch der Druck durch die richtige Wahl der Dicke der Bleiplatte und durch die Hinterlage des weichen elastischen Körpers um ein Vielfaches vermindert wurde, so war natürlich immer noch ein wesentlich größerer Druck erforderlich als bisher bei Wachs und Guttapercha. Die üblichen hydraulischen Pressen mit einigen hundert Atmosphären waren mithin nicht zur Prägung großer Formate verwendbar.

Durch Anwendung eines sukzessiven Teildruckes unter gleichzeitiger Einführung eines Nebendruckes, welcher die Entstehung von einzelnen Druckansätzen verhindert[1]), ist es aber E. Albert gelungen, jede vorhandene Presse mit ganz geringen Unkosten auf eine etwa 20fach höhere Leistung zu bringen.

Die Wichtigkeit vorstehender Methode für die moderne Prägetechnik in der graphischen Industrie veranlaßt uns, nachstehend die Abschrift der erwähnten Patentschrift zu bringen, die am besten ein klares Bild hierüber gibt:

Verfahren zur Herstellung einer Gegenform von Originalformen aller Art durch Pressen der Originalform und einer Platte aus nachgiebigem Material zwischen Preßflächen.

Vorliegende Erfindung betrifft ein Preßverfahren, welches besonders zum Pressen von Matrizen für galvanoplastische Nachbildungen von Druckformen, Autotypien, Holzschnitten geeignet ist.

Es sind Preßverfahren bekannt, bei denen mittels einer kleinen Kraftquelle ein großer Druck ausgeübt werden kann, indem nämlich jeweils nur ein Teil der abzuprägenden Oberfläche unter die Presse gebracht wird. Auch bei vorliegendem Verfahren wirkt der Druck nacheinander auf einzelne Teile der zu bearbeitenden Fläche ein, bis die ganze Fläche gepreßt worden ist, jedoch wird ein hierbei auftretender Übelstand, nämlich das Ausweichen des zu prägenden Materials, durch die Ausübung eines Nebendruckes, der durch eine besondere Ausgestaltung der wirksamen Tiegeloberfläche oder durch eine dieser entsprechende Einlage herbeigeführt wird, vermieden. Auf der Zeichnung Abb. 625 zeigt Fig. 1 schematisch eine zur Ausübung des Verfahrens dienende Vorrichtung mit einer Druckfläche am Drucktiegel. Fig. 2 und 3 zeigen Ausführungsformen mit mehreren Druckflächen. Fig. 4 bis 7 zeigen in Unteransicht verschiedene Ausführungsformen des Drucktiegels. Fig. 8 und 9 zeigen Abänderungen mit mehreren Druckflächen. Bei dem in Fig. 1 dargestellten Beispiel ist der Drucktiegel *a* mit einer Druckfläche *b* versehen. Die zu pressende Platte *c* ruht auf der abzuformenden Druckform *d*, die ihrerseits auf dem Widerlager *e* liegt. Die zu pressende Fläche der Platte *c* ist bei dem dargestellten Beispiel dreimal so breit wie die Druckfläche *b* des Tiegels *a*. Dementsprechend muß die Platte dreimal gepreßt werden. Zunächst wird beim Niedergehen des Stempels *a* die Fläche 1–2 gepreßt. Sodann wird durch Verschiebung der Platte *c* oder der Druckform *d* mit der Platte *c* oder des Drucktiegels oder endlich des letzteren und der Platte *c* die Fläche 2–3 der Platte *c* unter den Tiegel *a* gebracht, so daß bei Niedergehen desselben diese Fläche 2–3 gepreßt wird, und endlich erfolgt in gleicher Weise nach abermaliger Verschiebung des einen oder des anderen oder beider Teile die Pressung der Fläche 3–4.

In Fig. 2 ist eine Ausführungsform dargestellt, bei welcher der Drucktiegel *a* mit sechs Druckflächen $b^1$, $b^2$ bis $b^6$ versehen ist. Zwischen ihnen befinden sich Zwischenräume, welche die doppelte Breite der Druckflächen haben, so daß auch in diesem Falle eine dreimalige Pressung der Platte *c* stattfinden muß. Bei dem Niedergang des Drucktiegels *a* in der gezeichneten Stellung werden die Flächen 1–2, 1′–2′, 1″–2″ usw. gepreßt. Nach der Verschiebung des einen oder des anderen oder beider Teile erfolgt dann die Pressung der Flächen 2–3, 2′–3′ usw. und endlich nach abermaliger Verschiebung die Pressung der Flächen 3–1′, 3′–1″ usw. Fig. 3 zeigt eine andere Ausführungsform des Drucktiegels, bei der die Zwischenräume zwischen den Druckflächen $b^1$, $b^2$ bis $b^6$ dieselbe Breite haben wie diese Flächen, so daß nur eine zweimalige Pressung der Platte *c*

[1]) DRP. 180920 vom 9. 2. 1904.

stattzufinden braucht. Die Form der Druckfläche am Tiegel kann verschieden sein. Bei den Ausführungsformen von Fig. 4 und 5 haben sie die Form von schmalen Leisten, die parallel oder schräg zu den Seitenkanten des Tiegels *a* liegen. Die Druckflächen können aber auch schachbrettartig angeordnet sein, wie es in Fig. 6 und 7 dargestellt ist. Die Breite der Druckflächen kann ebenfalls verschiedenen Zwecken entsprechend verschieden sein. Wenn man nun einfach die in diesen Figuren schematisch dargestellten Formen der Druckflächen verwendet, tritt der Übelstand ein, daß das von der Druckfläche gepreßte Material, in erster Linie Blei, neben den Kanten stark hervorquillt und die Hohlräume neben oder zwischen den Druckflächen so stark ausfüllt, daß beim darauffolgenden Niederdrücken dieser Stellen keine guten Übergänge zu erzielen sind. Außerdem können, solange das Material in der Lage ist auszuweichen, die Details der Druckform *d*, welche den größten Druck erfordern, nie in der erforderlichen Schärfe abgedruckt werden, da die Wirkungen eines Druckes nie größer sein können als der ihm entgegengesetzte Widerstand. Dieses Ausweichen soll — und das bildet den Inhalt der vorliegenden Erfindung — dadurch verhindert werden, daß neben den Druckflächen des Tiegels ein Nebendruck auf das Material ausgeübt wird.

Der Höhenunterschied zwischen dem Hauptdruck und Nebendruck und die seitliche Ausweichung des Nebendruckes hängt natürlich in erster Linie von dem Charakter des Prägematerials und von der Formation der wirksamen Hauptdruckflächen ab, und zwar ist bei einem Drucktiegel wie Fig. 1 Ausdehnung und Höhendifferenz der Nebendruckflächen eine größere als bei einem solchen wie in Fig. 2 oder 3.

Je größer die Anzahl der wirksamen Preßflächen ist bzw. je näher dieselben beieinander sind, desto weniger und niedriger werden die Nebendruckflächen, da der von je zwei benachbarten Preßflächen ausgeübte Druck der Tendenz des Ausweichens des Materials direkt entgegenwirkt. Fig. 8 stellt die Ausführung eines Nebendruckes dar, der einem Drucktiegel der Fig. 2 entspricht. Neben den Druckflächen $b^1$, $b^2$ bis $b^5$ des Tiegels *a* sind die Nebendruckflächen $f^1$, $f^2$, $f^3$ angeordnet worden, welche etwas hinter die Hauptdruckflächen zurücktreten. Wenn nun bei dem Eindringen der Hauptdruckflächen in die Platte *c* das unter den Hauptdruckflächen befindliche Material nach der Seite ausweichen will und dementsprechend an den Stellen der Nebendruckflächen emporsteigt, trifft es gegen diese Nebendruckflächen und wird dadurch an dem weiteren Ausweichen verhindert, so daß bei der weiteren Abwärtsbewegung des Drucktiegels das unter den Hauptdruckflächen befindliche Material genügend zusammengepreßt wird, um auch in den feinsten Details einen scharfen Abdruck zu erzielen.

Bei einer gewissen Kleinheit der Preßflächen und ihrer gegenseitigen Entfernung sind parallele Verschiebungen nur mit sehr feinen Mechanismen möglich. In solchen Fällen empfiehlt es sich, den Teildruck durch Drehung der Preßflächen oder des Prägematerials samt Druckform oder beides um einen oder mehrere Winkel auszuüben.

Der Übergang vom Hauptdruck zum Nebendruck kann auch kontinuierlich sein, wie dies Fig. 9 darstellen soll. Im übrigen können die beiden Momente des Höhenunterschiedes und der seitlichen Ausdehnung bei gleichbleibender Formation der Preßfläche durch Vorlage einer Platte von geeignetem Material, z. B. Eisen, in wechselnder Stärke in beliebiger Weise variiert werden; je dicker diese Platte, desto weicher wirken alle Übergänge und desto größer wird die seitliche Ausdehnung des Nebendruckes.

Diese Formation von wechselnder Höhe, welche Haupt- und Nebendruck bedingen, können am Drucktiegel selbst in irgendeiner Weise durch Drehen, Fräsen, Hobeln erzeugt werden; es ist aber auch jede Presse mit ebenem Drucktiegel für vorliegende Zwecke durch die Anwendung einer Einlage von derartig abgestufter oder stetig abnehmender Dicke verwendbar, indem dann außer dem durch die höchsten Stellen dieser Einlage bewirkten Hauptdruck noch ein Nebendruck durch die weniger hochliegenden Stellen ausgeübt wird.

Die Wirkungen des Nebendruckes kann man durch Einschaltung einer weichen elastischen Zwischenlage zwischen Drucktiegel und zu formender Platte noch verstärken.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung einer Gegenform von Originalformen aller Art durch Pressen der Originalform und einer Platte aus nachgiebigem Material zwischen Preßflächen unter Ausübung eines Druckes, der beim Preßvorgang nur auf einen Teil von Originalform und Gegenform wirkt, aber durch Verschiebung nacheinander auf alle Teile zur Wirkung gelangt, dadurch gekennzeichnet, daß die eine oder beide der Preßflächen der Gestalt

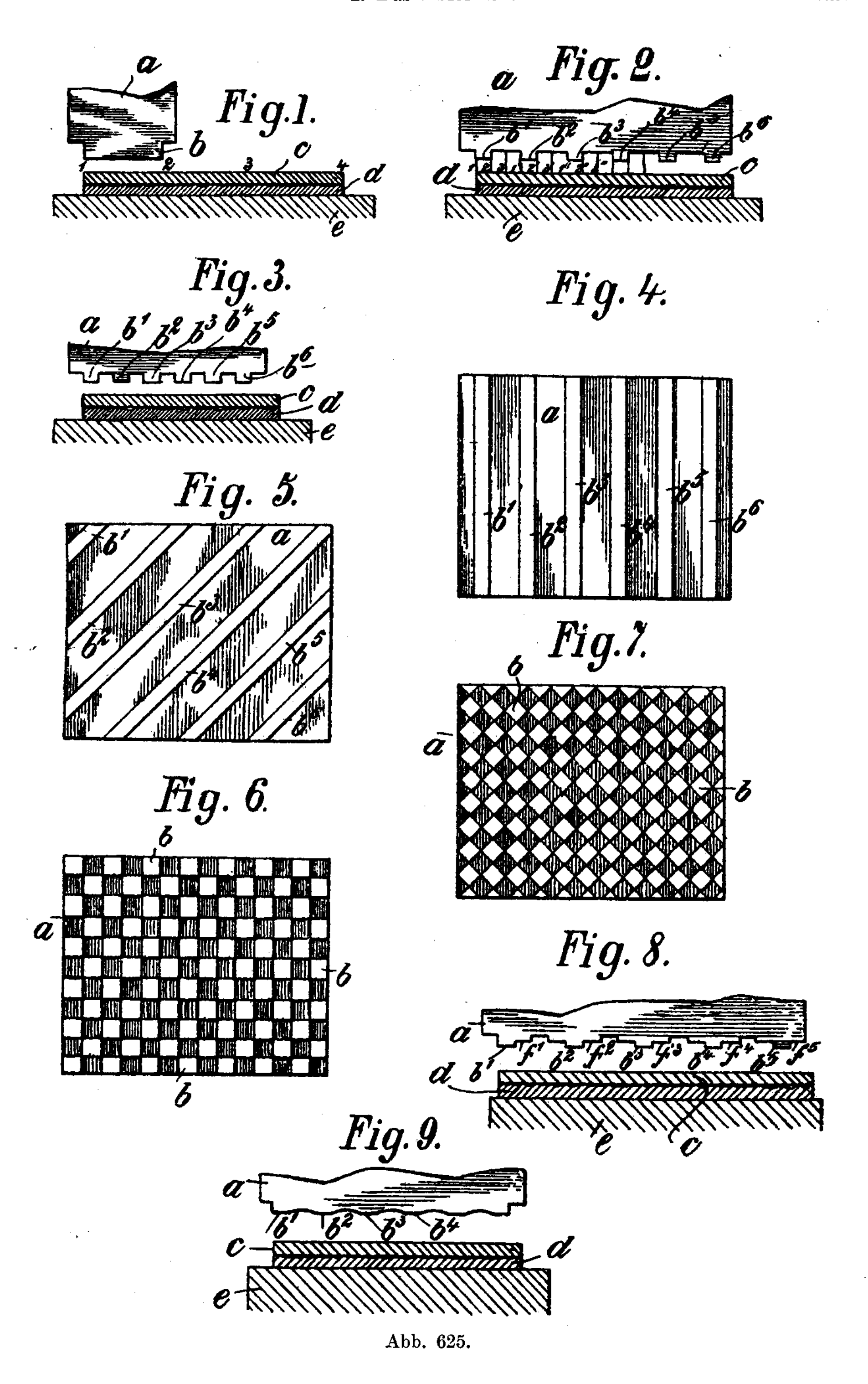



Abb. 625.

des Trägers, der Originalform (Platte, Walze und dergleichen) nur annähernd entsprechen und an der wirksamen Oberfläche so abgestuft oder abgerundet sind, daß außer dem durch die höchsten Stellen dieser Oberfläche bewirkten Hauptdruck noch ein Nebendruck durch die weniger hochliegenden Stellen ausgeübt wird.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen dem Drucktiegel und der Platte aus nachgiebigem Material eine weiche und elastische Masse eingeschaltet wird.

Über die praktische Anwendung des Bleiprägeverfahrens gibt die Herstellerin der Bleiprägepressen (Abb. 626), die Firma MAN Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg A.-G., Werk Augsburg, folgende Beschreibung:

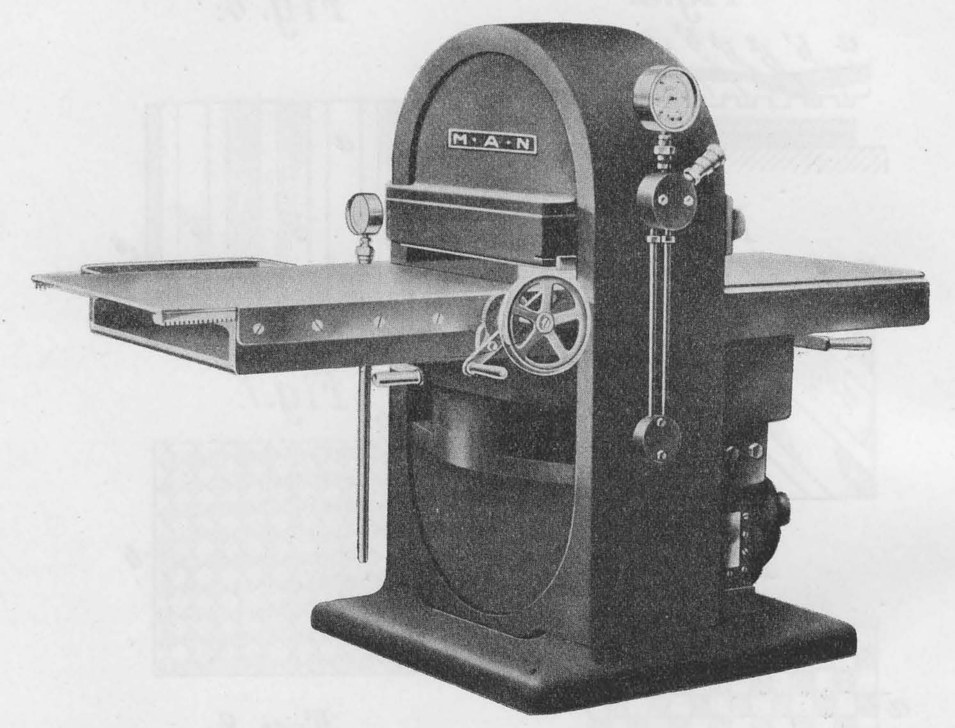



Abb. 626. Vollselbsttätige „Multopreß" mit Sondereinrichtung zur Herstellung von Bleimatrizen nach dem Dr. ALBERT-Teildruckverfahren.

„Das Ausgangsmaterial für die Prägung bildet reinstes Weichbleiblech von 0,7–1,7 mm Stärke. Für die Vervielfältigung von Satz, Strichätzungen oder weniger hochwertigen Autotypien genügt die Verwendung der Bleche, so wie sie vom Hüttenwerk bezogen werden. Dagegen empfiehlt es sich, für hochwertige Autotypien, Mehrfarbendrucke, Wertpapierdrucke usw. die Bleibleche auf einer Seite zu schaben, damit die Stärke und demzufolge die Prägung eine gleichmäßige, die Bildseite der Matrize eine vollkommen glatte wird. Das Schaben erfolgt auf einer Schabemaschine, wie sie von Wesel, New York, Kempe, Nürnberg, und Hogenforst, Leipzig, gebaut werden. Die Messerbreite mißt etwa 600–700 mm, die Tisch- bzw. Schabelänge etwa 700–900 mm, die Schnittgeschwindigkeit beträgt ungefähr 30–40 mm pro Sekunde. Beim Schaben ist zu beachten, daß keine zu starken Späne weggeschabt werden, weil sonst die Bleifolie unter Umständen ausreißt. Im allgemeinen sind 4–6 Durchgänge durch die Maschine notwendig, bis die Oberfläche spiegelblank ist.

Für die Prägung von Holzschnitten, Hand- oder Maschinensatz werden die schwächeren Matrizen von 0,7–1 mm Stärke, für Ätzungen, Autotypien usw. die stärkeren von 1–1,7 mm

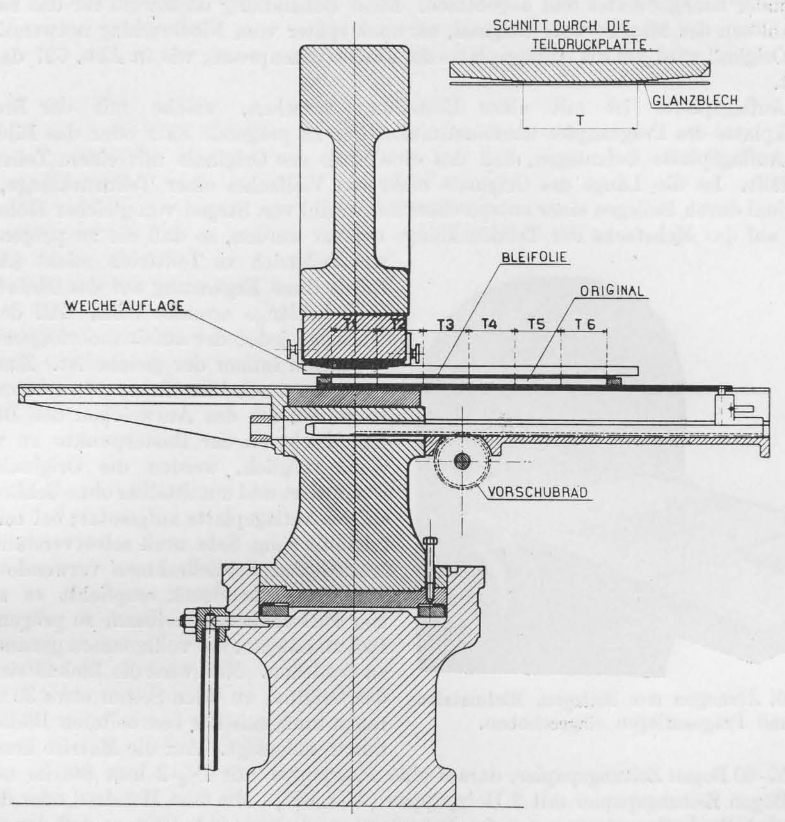



Abb. 627. Schnitt durch die hydraulische MAN-Matrizen-Prägepresse für Bleimatrizenprägung.

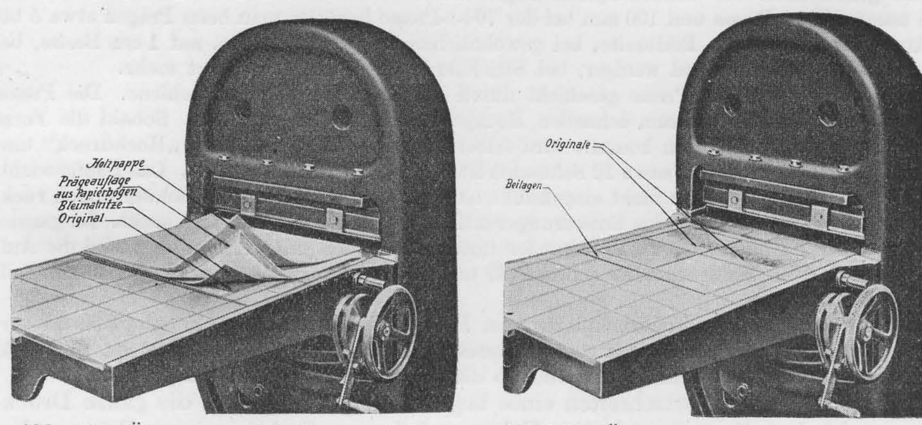



Abb. 628. Ätzungen mit Beilagen auf dem Auflageblech.

Abb. 629. Ätzungen mit Bleimatrize, Beilagen und Prägeauflage.

Stärke verwendet. Ganz empfindliche Objekte, wie Satz mit überhängenden Buchstaben, werden zuerst stereotypiert und dann erst das Stereo in Blei geprägt.

Nach dem Schaben wird die Matrize mit einem Präparat aus einer Mischung von Wachs und Petroleumäther übergossen. Nach dem Ablaufen und Verdunsten des Äthers wird mit

Graphitpuder nachgebürstet und abgeblasen. Diese Behandlung ist sowohl für das nachherige leichte Ablösen der Matrize vom Original, als auch später vom Niederschlag notwendig.

Das Original wird auf die Auflageplatte der Bleimatrizenpresse, wie in Abb. 627 dargestellt, aufgelegt.

Die Auflageplatte ist mit einer Einteilung versehen, welche mit der Breite der Teildruckplatte des Prägekopfes übereinstimmt. Der zu prägende Satz oder das Bild sind so auf der Auflageplatte aufzulegen, daß das eine Ende des Originals mit einem Teilstrich zusammenfällt. Ist die Länge des Originals nicht ein Vielfaches einer Teildrucklänge, so muß das Original durch Beilegen einer entsprechenden Anzahl von Stegen von gleicher Höhe wie das Original auf das Mehrfache der Teildrucklänge ergänzt werden, so daß die zu prägende Form von Teilstrich zu Teilstrich reicht (Abb. 628). Durch diese Ergänzung auf das Mehrfache der Teildrucklänge erreicht man, daß der Prägedruck bei jeder der aufeinanderfolgenden Teilprägungen immer der gleiche ist. Zum Schluß legt man noch vier Seiten etwa 30 mm breite Stege an, um das Ausweichen des Bleies und das Abscheren der Rasterpunkte zu verhüten. Wenn möglich, werden die Originalätzungen abmontiert und unmittelbar ohne Schließrahmen auf die Auflageplatte aufgesetzt; bei reinem und kombiniertem Satz muß selbstverständlich ein schrifthoher Schließrahmen verwendet werden. Bei Mehrfarbendruck empfiehlt es sich, alle vier Farbplatten gemeinsam zu prägen und ins Bad zu hängen, um vollkommen genaues Passen zu erreichen. Nun wird die Bleimatrize, welche das Original an allen Seiten etwa 30 mm überragen muß, mit der bearbeiteten Bildseite nach unten aufgelegt. Auf die Matrize kommen zunächst 50–60 Bogen Zeitungspapier, darauf eine Holzpappe mit $1^1/_2$–2 mm Stärke oder auch nur 20 Bogen Zeitungspapier mit 2 Holzpappen (Abb. 629). Mit dem Handrad oder der Handkurbel wird die Auflageplatte unter den Prägekopf geschoben (Abb. 630), so daß der erste Teildruck genau unter der Teildruckplatte liegt. Bei der normalen Teildruckbreite von 80 mm bei unserer 500-t-Presse und 100 mm bei der 700-t-Presse benötigt man beim Prägen etwa 5 bis 6 Atm. Druck auf 1 cm Bildbreite, bei gewöhnlichem Satz etwa 1 Atm. auf 1 cm Breite, bei Holzschnitten entsprechend weniger, bei Strichätzungen je nach ihrer Art mehr.

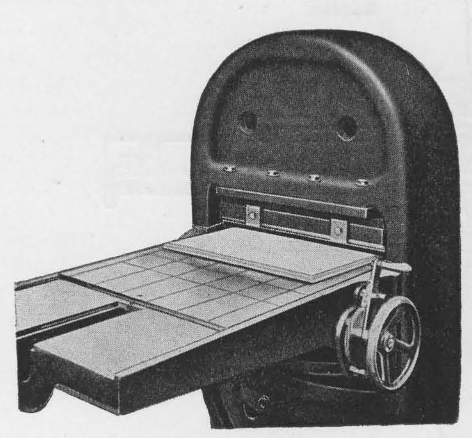


Abb. 630. Ätzungen mit Beilagen, Bleimatrize und Prägeauflagen eingeschoben.

Das Einschalten der Presse geschieht durch Niederdrücken der Laufschiene. Die Presse ist mit einer Einrichtung zum schnellen Hochgehen des Tisches versehen. Sobald die Form am Prägekopf zum Anliegen kommt, wird selbsttätig auf „Langsam“ bzw. „Hochdruck“ umgeschaltet. Nach insgesamt etwa 12 Sekunden ist der höchste Druck erreicht. Das Laufgewicht, welches am Einstellschieber nicht eingeklinkt ist, läuft durch seine eigene Schwere nach rückwärts und öffnet selbsttätig das Entleerungsventil, so daß der Prägetisch sich senkt. Im ganzen sind zu einer Teilprägung etwa 16 Sekunden notwendig. Nach jeder Teilprägung wird die Auflageplatte um die Teildruckbreite (normal 80 und 100 mm) vorgeschoben, bis der letzte Teildruck vollendet ist.

Durch Abnahme der Teildruckplatte vom Prägekopf können auch bei entsprechend vermindertem Druck Wachsmatrizen geprägt werden. Dies geschieht jedoch nicht im Teildruckverfahren, sondern in einem Druck, weshalb dieselben nicht sehr groß sein dürfen.“

Das allmähliche Fortschreiten eines begrenzten Druckes über die ganze Druckform verhindert die äußerst lästige Nebenerscheinung, die bei anderen Prägemethoden auftritt: es ist nicht möglich, daß eingeschlossene Luft den Prägevorgang stört, da sie jederzeit Gelegenheit hat zu entweichen.

Da die Verschiebungen automatisch erfolgen, sind auch keine nennenswerten Zeitverluste bei dieser Prägemethode vorhanden. Z. B. werden zur Prägung einer Form der „Woche“ nur 55 Sekunden und zu einer der „Berliner Illustrierten Zeitung“

noch nicht 2 Minuten benötigt. Zum Prägen von Bildformen gleichen Formates ohne Schrift wird nur die Hälfte der angegebenen Zeit gebraucht.

Prägungen in irgendwelchem Formate auszuführen, ist demnach mit keinerlei Schwierigkeiten verbunden.

G. Fischer[1]) suchte den gleichen Zweck wie Albert dadurch zu erreichen, daß er zum Prägen Bleiplatten verwendet, deren Rückseite geriffelt ist. Durch das Riffeln des Bleis entstehen kleine spitze Pyramiden von etwa 2–3 mm Höhe (Abb. 631), und diese wirken wie die Albertsche elastische Zwischenlage, insofern, als auch hierbei die Bleiplatten nicht in die Tiefen der Druckform geprägt, sondern gebogen werden, womit eine Verringerung des andernfalls erforderlichen hohen Druckes Hand in Hand geht. Denken wir uns statt der elastischen Zwischenlage eine auf der Rückseite geriffelte Bleiplatte auf die Form gelegt, so werden diejenigen Riffelpyramiden, welche sich der Partie *oo'* der Druckform gegenüber befinden, zuerst zusammengedrückt, während der der Partie *uu'* entsprechende Teil der Bleiplatte durch den vom Preßtiegel auf die Spitzen der Pyramiden ausgeübten Druck zum Durchbiegen gebracht wird; hierbei werden die Spitzen der Riffeln nicht stark breitgedrückt. Wird nun der Druck verstärkt, so wird die Bleiplatte bei *oo'* zunächst eben gedrückt, und es beginnt nun das eigentliche Prägen, d. h. das Hineindrücken des Bleies in die Zeichnung des Originals oder in den Schriftsatz.

Abb. 631.

Albert macht diesem Verfahren den Vorwurf, daß die Anwendung geriffelter Bleiplatten unzulänglich sei, weil der Weite und Höhe der Riffeln gewisse Grenzen gesetzt sind; bei zu großer Weite der Riffeln sollen die Formationen nach der Prägung auf der Bildseite der Bleiplatte sichtbar sein, und bei zu großer Höhe der Pyramiden sollen die steilen Kegel zu früh zusammengedrückt werden, ehe das Blei in die großen Vertiefungen der Druckform hineingebogen sei. Er ist aus diesem Grunde der Ansicht, daß zur Erzielung eines guten Effektes einmal mehrere Riffelplatten übereinander gelegt werden müssen, und daß das Prägen nach seinem System mit sukzessivem Teildruck erfolgen müsse, da große Druckformen keinesfalls im ganzen auf einmal geprägt werden können.

### 12. Allgemeines über Metallformen und Metallschmelzformen.

Die Metallmatrize ist naturgemäß am vorteilhaftesten, besonders wenn es sich um die Abformung großer Mengen und flacher und größer dimensionierter Objekte handelt. Sind diese besonders empfindlich, wie es z. B. bei Holzstöcken und dergleichen der Fall ist, so kann man sie stereotypieren und den so erzielten Metallabguß für die eigentliche Prägung verwenden. Metallmatrizen brauchen als Leiter erster Klasse nicht wie Wachs-, Celluloid-, Cellon- oder Guttaperchamatrizen oberflächlich leitend gemacht zu werden und können auch zur Reproduktion in heißen Bädern benutzt werden, in denen die vorerwähnten Matrizen erweichen. Als Material für solche Metallmatrizen kommen solche Metalle in Betracht, welche entweder leicht schmelzbar sind und infolge der niederen Verflüssigungstemperatur dem Original beim Abgießen nicht schaden können, oder solche, welche sehr weich sind, so daß man die Modelle ohne Gefährdung der Feinheiten unter der Presse in das schmiegsame Material, zumeist Blei, einpressen kann.

Für die fabrikmäßige Reproduktion reliefierter oder glatter größerer Objekte kann man mit Vorteil die ausschmelzbaren bzw. abschmelzbaren Metallformen aus Blei, Zinn und anderen leicht schmelzbaren Metallen oder Metallegierungen anwenden, die man leicht von einem von Künstlerhand stammenden Original

[1]) DRP. 178675 vom 28. 9. 1905; DRP. 188440 vom 10. 1. 1905.

gießt. Es kommen hierbei sowohl Innen- wie Außenformen in Betracht, je nachdem, ob man mit dem galvanoplastischen Niederschlag die Form außen überziehen will oder ob man den Niederschlag auf der Hohlform mittels Innenanoden nach innen wachsen lassen will. Die schematischen Bilder Abb. 632 und Abb. 633 veranschaulichen den Unterschied.

In Abb. 632 stellt $F$ die durch Gießen in eine Eisenform oder Gipsform usw. hergestellte Innenform dar, die, an einem Träger $T$ hängend, durch die Kegelräder $KK$ zwischen den Anoden $AA$ in Drehung versetzt wird. Der galvanoplastische Niederschlag setzt sich hier außen an; je stärker seine Schicht wird, desto rauher wird seine Außenfläche, wenn nicht durch besondere Hilfsmittel eine mechanische Glättung bewerkstelligt wird. Natürlich kommen für solche Glättungsmittel nur

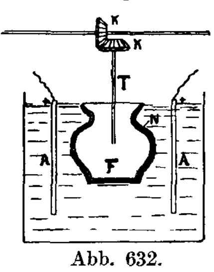
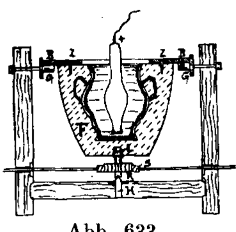


Abb. 632.


Abb. 633.

glatte, nicht etwa mit figuralen Reliefs versehene Rotationskörper in Betracht. Werden jedoch mit solchen Innenformen trotzdem auch Körper mit Reliefs galvanoplastisch niedergeschlagen, so müssen die bei größeren Niederschlagsdicken unvermeidlichen Rauheiten in Kauf genommen werden. Es bleibt dann nur der Weg der nachträglichen Schleifarbeit mit rotierenden Schleifscheiben, wobei jedoch viele Feinheiten der Reliefs verloren gehen.

Es ist deshalb ohne weiteres einleuchtend, welche Vorzüge Außenformen bei reliefierten Hohlkörpern nach Abb. 633 haben. Die Schmelzform $F$ ruht mittels der eingelassenen Stange $L$ auf der Spitze des in den Gefäßboden eingesetzten Dornes $H$ und wird durch Schneckenrad $R$ und Schnecke $S$ in Rotation versetzt. Am oberen Rande der Form ist ein Ring $BB$ mittels Schrauben $Z$ angeschraubt, welcher auf den ringsum angebrachten verstellbaren Gleitrollen $G$ aufruht, so daß die schwere Form (wohl meist aus Blei) sicher geführt und leicht beweglich ist. Der Elektrolyt befindet sich nur im Hohlraum der Außenform, und die Anode von entsprechendem Profil ragt ins Innere der Form hinein. Der Niederschlag setzt sich dann auf der Innenseite der Form ab und kann beliebig stark gemacht werden. Wenn dann die Innenseite des galvanoplastisch hergestellten Körpers rauh ausfällt, so kann dem durch Auslöten, Abschleifen und andere Prozesse abgeholfen werden, die Feinheiten des Reliefs leiden aber dadurch nicht.

Das Gießen solcher Formen kann jeder mit Gießereiarbeiten Vertraute ausführen; es genügen dafür ein eiserner Schmelzkessel mit Herdfeuerung und die nötigen Materialien zum Abgießen mittels Gips. Wenn der Niederschlag von der metallischen Form befreit werden soll, wird die Form mit dem daraufsitzenden Niederschlag in den Schmelzkessel geworfen; das Blei oder das sonstige zur Bereitung der Form benutzte Metall schmilzt, und der Hohlkörper (stets spezifisch leichter als Blei) schwimmt auf der Oberfläche des Bleibades. Die letzten Reste des noch am Niederschlag haftenbleibenden Bleies entfernt man durch Bürsten, solange der Körper noch heiß ist. Eine vollkommene Reinigung kann auf elektrolytischem Wege in einem Bade aus Ätznatron, in dem der zu reinigende Körper anodisch behandelt wird, erreicht werden.

Bei den Außenformen kann man, wie dies die Abb. 633 zeigt, fertige, durch irgendein Verfahren gewonnene Nebenteile, wie Henkel usw., mit einschmelzen, die mit dem Niederschlag verwachsen, so daß deren nachträgliche umständliche Anmontierung vermieden wird.

Die Wahl der Wandstärke solcher Formen muß dem Gießer überlassen werden.

## 13. Zerreißbare Formen.

Diese sind Gegenstand des erloschenen DRP. 123056[1]) gewesen. Die Patentschrift sagt hierüber folgendes:

Die bekannten Verfahren, Matrizen von galvanoplastischen Niederschlägen abzutrennen, erweisen sich für die Nickelgalvanoplastik in sehr vielen Fällen als wenig geeignet oder als ganz unausführbar, zumal wenn der Niederschlag nicht auf einer ebenen Unterlage, sondern als Hohlkörper auf einem gewölbten oder profilierten Formkern gebildet werden soll.

Für die Nickelgalvanoplastik scheiden die sonst gebräuchlichen leitend gemachten Matrizen aus Wachs, Guttapercha, Leim und ähnlichen Stoffen von vornherein aus, da starke Nickelniederschläge nur in heißen Lösungen erhalten werden, die genannten Stoffe aber in der Wärme erweichen und ihre Form ändern.

Das ferner zu nennende bekannte Verfahren, die Formen aus leichtflüssigen Metallen herzustellen und nach Bildung des Niederschlages durch Schmelzen zu entfernen, bringt den großen Nachteil mit sich, daß stets eine Legierung des Formmetalls mit der naturgemäß metallisch reinen Niederschlagsoberfläche stattfindet.

Nur das dritte bekannte Verfahren, die Verwendung von Matrizen aus hartem Metall, wie Messing, Kupfer, Eisen usw., ist bei Nickel ebenso ausführbar wie in der Kupfergalvanoplastik, d. h. in demselben sehr beschränkten Umfange. Mit solchen Formen können nur ziemlich einfach gestaltete flache Gegenstände oder glatte Hohlkörper, wie zylindrische und konische Röhren usw., hergestellt werden, bei welchen dann die Entfernung des Kerns entweder durch Verengung desselben oder durch Erweiterung des Niederschlages mittels Walzen, Rollen, Wasserdruck usw. ermöglicht wird. Das Verfahren ist dagegen nicht anwendbar für alle anderen Gegenstände, namentlich nicht für die Herstellung von Hohlgefäßen mit verengten Öffnungen, Profilierungen oder Verzierungen.

Das nachstehend beschriebene Verfahren gestattet dagegen die Herstellung beliebig gestalteter Gegenstände, insbesondere auch von Hohlgefäßen in fast beliebigen Formen mit Erhabenheiten und Vertiefungen. Die Arbeitsweise ist gekennzeichnet durch die Anwendung dünnwandiger und hohler Matrizen aus weichem, leicht zerreißbarem Metall, deren niederschlagsfreie Rückseite mit Nuten oder linienförmig verlaufenden Vertiefungen versehen ist. Diese Nuten, welche bis nahe zur vorderen Oberfläche reichen, teilen die Formwände in einzelne Streifen oder Abteilungen. Nach Bildung des Niederschlages werden mittels geeigneter Werkzeuge die einzelnen Streifen angehoben und abgerissen. Durch passende Unterteilung der Formwände ist auf diese Weise fast jeder beliebig gestaltete Kern sehr leicht zu entfernen, ohne daß eine Formänderung des Niederschlages erfolgt.

Die Ausführung des Verfahrens gestaltet sich in den einzelnen Fällen verschieden. Als Material für die Matrize wird zweckmäßig Blei, Zinn oder Legierungen derselben, wie z. B. Britanniametall, benutzt.

Wird die Form aus Blech hergestellt, so läßt man zweckmäßig das Blech vorher zwischen einem Walzenpaar durchlaufen, dessen eine Walze glatt, die andere mit den den Nuten oder Furchen entsprechenden Erhöhungen versehen ist, oder man legt eine mit entsprechenden Erhöhungen versehene Stahlplatte auf das Blech und schickt beide gleichzeitig durch zwei glatte Walzen. Bei gegossenen Matrizen lassen sich die Furchen ebenfalls leicht herstellen, indem man den einen Teil der Gußform, welcher die Rückseite der Matrize begrenzt, mit entsprechenden Rippen versieht. Schließlich lassen sich die Furchen durch Einschneiden mit einem entsprechenden Werkzeug auf der Drehbank, Hobel- oder Fräsmaschine oder auch von Hand erzeugen. In diesen Fällen ist dafür zu sorgen, daß durch passende Gestaltung des Werkzeuges ein zu tiefes Einfurchen vermieden wird, um einer Verletzung der vorderen Formfläche vorzubeugen.

[1]) Vom 13. 12. 1900; Gerhardi & Co., Lüdenscheid.

Die Furchen oder Riefen lassen sich sowohl vor als auch nach Erzeugung des Niederschlages herstellen.

Die Linienführung der Furchen wird zweckmäßig so angeordnet, daß die Formwände in einzelne parallele Streifen geteilt werden, welche sich leicht abreißen lassen. Bei Rotationskörpern ist es oft praktisch, die Vertiefungen schraubenförmig zu ziehen, so daß die Formwand als einziger schraubenartiger Streifen abgerollt werden kann. Bei schwierigen Formen muß manchmal eine weitere Unterteilung der Wände eintreten.

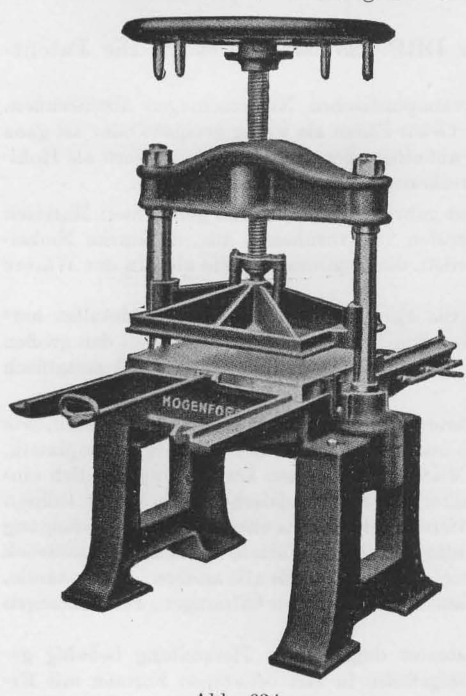


Abb. 634.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung leicht abhebbarer metallischer Formen für galvanoplastische Niederschläge, dadurch gekennzeichnet, daß die Formen aus einem dünnen Blech oder in dünnwandigem Guß hergestellt werden, welches bzw. welcher auf der nicht für den Niederschlag bestimmten Seite gerieft ist, zu dem Zweck, durch leichtes Ein- oder Zerreißen das Entfernen der Form zu ermöglichen.

Eine weitere Ergänzung dieses Patents ist in dem ebenfalls erloschenen DRP. 126999[1]) niedergelegt, dessen Anspruch lautet:

Verfahren zur Herstellung leicht zerstörbarer, nach Herstellung des Niederschlages stückweise zu entfernender Formen für galvanoplastische Arbeiten, dadurch gekennzeichnet, daß die Formen aus leicht brüchigen Metallen oder Legierungen oder aus solchen Metallen oder Legierungen, die durch Zusatz von Arsen, Phosphor, Schwefel und dergleichen brüchig gemacht sind, hergestellt werden.

In dritter Linie kommt endlich galvanoplastisch niedergeschlagenes Kupfer, Nickel oder Stahl in Betracht, wenn ein Negativ geschaffen werden soll, was, wie z. B. im Banknotendruck, als Depotplatte dienen soll, von welcher mehrere gleichartige Abzüge in Kupfer, Nickel oder Stahl angefertigt werden sollen.

## 14. Das Abprägen flacher Formen.

Je nach der Form und Größe des nachzubildenden Gegenstandes ist die anzuwendende Abformmethode verschieden. Flache ornamentale Verzierungen, flache Reliefs aus Metall, Medaillen und schließlich Präge- und Druckplatten werden gewöhnlich mittels der Presse abgeformt. Das geeignet vorbereitete Modell, wie wir das abzuformende Arbeitsstück nennen wollen, wird auf das halbweiche Massestück gelegt und auf der Presse — gewöhnlich einer Schlagradpresse (Abb. 634)[2]) — in die Formmasse eingedrückt.

Damit die Formmasse auf dem Tisch der Presse nicht festklebt, wird die Platte zumeist mit Graphit eingestäubt. Bei Verwendung von Guttapercha wird der Tisch der Presse sowie die Unterseite des Guttaperchastückes mit Glycerin befeuchtet, um das oft vorkommende Ankleben der Guttapercha nach dem Pressen zu verhindern. Derselben Behandlung wird das Modell unterzogen.

Das Abformen mit der Spindelpresse oder der bereits erwähnten Kniehebelpresse wird nur für kleinere Modelle oder in galvanoplastischen Anstalten für den

[1]) Vom 17. 3. 1901; Gerhardi & Co.

[2]) Hersteller: A. Hogenforst, Leipzig.

Buchdruck nur für kleinere Holzstöcke und dergleichen ausgeführt. Größere Flächen kann man mit der Spindelpresse nicht mehr abformen, hierzu bedient man sich der hydraulischen Pressen. Infolge des mit diesen Pressen zu erzielenden hohen Druckes, der sich auch bei den größten Matrizen auf die ganze Fläche gleichmäßig verteilt, ist es möglich, die feinsten Details vollkommen scharf abzuformen. Die Manipulation beim Prägen variiert nach dem verwendeten Formmaterial. Gewöhnlich wird die Formmasse in einen eisernen, etwa 2–5 cm hohen Eisenring eingebettet, mit Graphit bestreut, das ebenso behandelte Modell daraufgelegt, von Hand etwas eingedrückt und in die Mitte des Preßtisches gelegt, worauf durch Einpumpen von Wasser in den Rezipienten der Presse der Tisch gegen das Kopfstück gehoben wird. Die Stärke des Druckes ist ebenfalls verschieden. So werden für Abformungen in Blei mitunter bis zu 50000 kg Druck auf kleine Flächen angewendet. Es ist angezeigt, die Modelle so lange in der Presse zu lassen, bis Modell und Formmasse die normale Zimmertemperatur angenommen haben. Dadurch verhütet man eine nachträgliche Formveränderung der Matrize, was bei Benutzung vorgewärmter Modelle häufig eintritt.

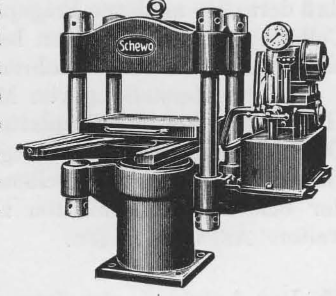


Abb. 635.

Eine hydraulische Presse, wie sie in galvanoplastischen Anstalten gebräuchlich ist, veranschaulicht Abb. 635[1]).

Die Konstruktion dieser hydraulischen Pressen zeigt keine besonderen Abweichungen von gewöhnlichen Maschinen dieser Art. Die Presse ist niedrig gebaut, der Hub nur gering, weil ja auch die einzuprägenden Zeichnungen nur ganz geringe Erhöhungen aufweisen. Das Kopfstück ist massiv gebaut und wird von vier Säulen entsprechender Stärke gehalten. Der Wasserkasten und das Pumpwerk sind seitlich angeordnet und an der Presse direkt montiert. Zur Verhütung von gefahrbringenden, allzu hohen Drucken ist ein Sicherheitsventil angebracht. Der Pumpenkörper aus Rotguß enthält den Druckkolben, Saug- und Druckventil. Der Preßtisch ist zumeist in der Weise ausgebildet, daß eine ausziehbare Platte in Nuten des Preßtisches auf Röllchen läuft und gestattet, diese Platte, welche die Matrizen trägt, vor und nach der Pressung leicht zu bedienen. Als Druckflüssigkeit dient Wasser oder Glycerin. Nach erfolgter Pressung wird durch ein Ablaßventil die Druckflüssigkeit in den Wasserkasten zurücklaufen gelassen, wobei sich der Tisch senkt. Die normalen Größen der in der Galvanoplastik gebräuchlichen hydraulischen Pressen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

| Größe | Tischgröße cm | atü | Druckeffekt kg | Gewicht ca. kg |
|---|---|---|---|---|
| Handpresse | 47 × 35 | 300 | 40000 | 300 |
| I. . . . . | 64 × 46 | 350 | 170000 | 1600 |
| II. . . . . | 80 × 65 | 350 | 300000 | 3600 |
| III. . . . . | 80 × 65 | 350 | 650000 | 5400 |

Die in diesen Pressen abzuformenden Modelle, Holzschnitte, Schriftsätze usw. können maximal die Dimension der angegebenen Tischgrößen erreichen. Zur Bedienung einer solchen Presse genügt durchweg ein Mann; die Pressen werden zumeist für Handbetrieb gebaut, können aber auch für Kraftbetrieb eingerichtet werden.

[1]) Hersteller: Maschinenfabrik Scheumann & Wolf, Freital-Deuben.

Bleimatrizen erfordern einen erheblich höheren Druck und werden, wie in dem Kapitel „Bleiprägung“ ausführlich beschrieben, absatzweise geprägt. Die hierfür erforderlichen Teildruckprägepressen wurden früher nur von der Firma Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg A.-G. gebaut. Nach Ablauf der Patentschutzrechte von ALBERT liefert eine Reihe anderer Firmen geeignete Tiefdruckprägepressen. Letztere lassen sich meist auch für Wachsprägungen verwenden, wobei man zwecks Beobachtung des Prägevorganges die Hubgeschwindigkeit auf etwa $^1/_{10}$ verringert. Sollen derartige Prägepressen auch für Celluloid- oder Cellonprägungen benutzt werden, so erhalten sie einen Arbeitstisch mit elektrischer Heizung. Die untere Prägeplatte wird außer der Heizung auch mit einer Kühleinrichtung versehen, so daß derartige moderne Prägepressen universell für Wachs-, Guttapercha-, Celluloid-, Cellon- und Bleiprägungen benutzt werden können und mit wenigen Handgriffen sich von dem einen Verfahren auf das andere umstellen lassen.

An die Herstellung von Metallmatrizen durch Abprägen schließt sich eng die Herstellung von Kupferplatten von den Originalen selbst an. Hierbei wird die Originalplatte, die entweder geätzt oder graviert ist (oder gegebenenfalls auch ein Galvano), mit einer Zwischenschicht (Trennschicht) versehen, um ein Verwachsen der beiden Metallschichten zu verhindern, worüber in einem späteren Kapitel weitere Angaben folgen.

### 15. Das Anbringen der Stromzuführungen.

Ist das Original aus Wachs, Guttapercha, Celluloid, Cellon oder dergleichen in einer der angegebenen Massen abgeformt, so muß die Form, bevor sie mit einer leitenden Schicht überzogen wird, mit der erforderlichen Stromzuleitung versehen werden. Handelt es sich um flache Reliefs, so legt man meistens um die Ränder der Zeichnung einen etwa $^1/_2$ mm starken Kupferdraht, der oben an starken Einhängebügeln befestigt ist. Die Wachsplatte wird zwecks Aufhängung mit 1 bis 2 Löchern versehen, in welche Kupferbügel eingreifen. Man kann auch in die Wachsplatte beim Schmelzen die Aufhängestreifen mit einschließen. Zur Verhütung des Schwimmens des spezifisch leichteren Wachses werden ein oder mehrere Schnüre eingeschmolzen, an die zur Beschwerung Glas- oder Bleimassen angehängt werden. Die am Rande eingelegten feinen Kupferdrähte werden mit einem erwärmten Kupferstück in Form eines Lötkolbens in das darunter weich werdende Wachs oder in die Guttapercha eingedrückt. Mit einem Messer wird der Kupferdraht freigelegt, falls sich geschmolzenes Wachs darübergelegt haben sollte. Eine ähnliche, aber wesentlich vereinfachte Methode der Kontaktgebung wird in der graphischen Industrie benutzt, wobei man sich der besonders für diesen Zweck ausgebildeten Matrizenhaken aus Messing, deren Hauptformen Abb. 636[1]) zeigt, bedient.

Von diesen Haken wird für Wachsprägungen die Ausführung a benutzt, während die beiden anderen Haken zum Einhängen von Matrizen aus Blei, Celluloid oder Cellon dienen.

Das Wachs wird, damit die graphitierte Form keine weitere Beschwerung erfordert, auf eine 4–5 mm dicke Bleiplatte aufgegossen, unter die hydraulische Presse gebracht und die Prägung in bekannter Weise durchgeführt. Noch etwas warm, gelangen diese Platten zur Graphitierung, weil der Graphit auf dem weichen Wachs besser haftet. Werden Schriftsätze in Wachs abgeformt, so werden mittels einer Gasstichflamme die scharfen Kanten weggenommen. Dieses Abschmelzen muß mit viel Sorgfalt geschehen, damit die Wirkung der Flamme die unteren Druckflächen nicht beschädigt. An Stellen, welche nicht im Rahmen der

[1]) Hersteller: Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig.

Zeichnung oder des Schriftsatzes liegen, können mehrere Messingstifte so weit eingeschlagen werden, daß sie durch das Wachs hindurch in die Bleiunterlage reichen, und man erhält auf diese Weise mehrere Stromzuleitungsstellen, welche weniger Arbeit verursachen als z. B. das Umlegen der Bildfläche mit Kupferfühlern oder das Einschmelzen von Zuleitungsdrähten und das darauf folgende Blankkratzen der Oberseite. Über diese Messingzuleitungsstifte weg wird jetzt graphitiert. Damit die Wachsträgerplatte keinen Niederschlag annimmt, wird sie allseitig mit geschmolzenem Wachs bepinselt, ebenso die Ränder der ganzen Wachsmatrize. Die Bleiplatte hat eine Durchlochung, durch welche der Matrizenhaken gesteckt wird, und gelangt so vorbereitet in das Bad.

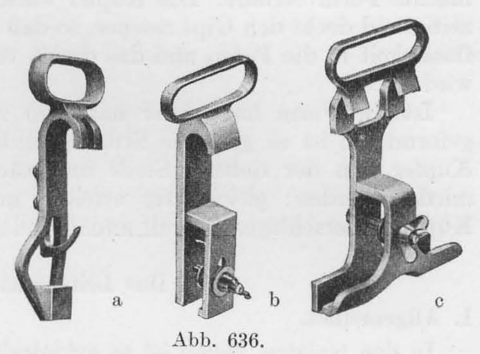


Abb. 636.

Vorher schmilzt man an dem oberen Rande der Matrize eine blank geschmirgelte Kupferplatte von ungefähr 30 × 30 mm und 1 mm Stärke ein und gleicht mit der Stichflamme die Ränder aus, so daß ein glatter Übergang des Kupferplättchens zur Wachsoberfläche hergestellt ist. Diese Stelle wird mit der Hand nochmals gut graphitiert, dann schneidet man das Wachs an allen Rändern der Matrize schräg ab und verschmilzt die Ränder mit der Flamme. Schließlich entfernt man mit dem Messer das Wachs über dem Loche der Bleitafel, durch welches der Haken des Matrizenhalters zum Aufhängen gesteckt wird. Der Haken ist durch ein untergelegtes Hartgummiplättchen und durch Hartgummibuchsen in den Schraubengängen vom übrigen Halter isoliert, so daß die mit dem Haken in Kontakt kommende Bleiplatte keinen Strom erhält und sich auf ihr kein Kupfer abscheiden kann. Das am Halter befindliche angegossene viereckige Klötzchen legt sich auf die in die Matrize eingelassene Kupferplatte ganz eben auf und vermittelt auf diese Weise eine gute und ausgiebige Stromleitung, wie sie z. B. bei der Schnellgalvanoplastik unbedingt erforderlich ist.

Unmittelbar vor dem Einhängen pflegt man die graphitierten Formen nochmals mit Spiritus oder absolutem Alkohol zu übergießen, damit sie sich beim Einhängen gleichmäßig befeuchten, sich keine Luftblasen ansetzen können und der Niederschlag sich über die ganze Fläche ungehindert ausbreitet, was besonders bei Matrizen mit größeren Vertiefungen oft schwer erreichbar ist. Der Alkohol hat ferner den Zweck, geringe Spuren von Fett aufzunehmen, die auf den Formen stets vorhanden sind. Diese werden vom Alkohol gelöst, und man erreicht dadurch, daß sich die graphitierte Fläche gleichmäßig benetzt. Ein Irrtum ist es, zu behaupten, daß eine schlechte Graphitierung durch Übergießen der Form mit Alkohol ausgeglichen werden kann. Ungraphitierte Stellen bleiben stets offen, ebenso fette Stellen, geradeso, wie Fettspuren auf Metallflächen das Ansetzen und Festhaften eines Metallniederschlages verhindern.

War die Fläche gut graphitiert, so erfolgt die Deckung sehr rasch, der Kupferniederschlag schließt sich auf der ganzen Fläche sehr bald, während dies nur langsam Fortschritte macht oder der Niederschlag sich gar nicht schließt, wenn die Graphitierung mangelhaft war. Manche Galvanoplastiker pflegen den Rand der Matrize mit feinster Bleifolie zu belegen, welche sie schon beim Abformen mit aufpressen, oder einen Kupferdraht einzudrücken, um den Übergang der Stromleitung zur graphitierten Fläche zu begünstigen.

Bei Metallmatrizen aus Blei oder einer der früher angegebenen Legierungen werden beim Gießen bereits ein oder mehrere Zuleitungsdrähte eingelegt. Bei Gipsformen wird ein dickerer Kupferdraht eingesetzt und zweckdienlich auch ein feinerer Draht, wie bei Wachsformen, der nach dem Guß wieder freigelegt wird. Die Zuleitung bei Gipsformen, die gegenüber Wachs sehr widerstandsfähig sind, wird nach dem Leitendmachen oft noch dadurch verbessert, daß man einen dünnen, weichen Kupferdraht, z. B. bei Figuren aus Gips oder ähnlichen Stücken, als Spirale derart um die Form legt, daß der Draht an mehreren Stellen die leitend gemachte Form berührt. Das Kupfer wächst dann von mehreren Stellen aus gleichzeitig und deckt den Gips rascher, so daß die Möglichkeit des Eindringens von Badflüssigkeit in die Poren und das damit verbundene Zerreißen der Form verhindert wird.

Ist die Form hohl, oder hat man z. B. eine tiefe Vase in einem Stück abgeformt, so ist es gut, die Stromzuleitung am Boden anzubringen, so daß das Kupfer von der tiefsten Stelle aus wächst, wodurch später Randknospen vermieden werden; gleichzeitig erreicht man dadurch auch, daß die Stärke des Kupferniederschlages überall annähernd gleich wird.

## II. Das Leitendmachen der Formen.

### 1. Allgemeines.

In den meisten Fällen ist es erforderlich, vor dem Anbringen der Stromzuführungen die Oberfläche der zu überziehenden Objekte leitend zu machen. Zu diesem Zweck gibt es sehr viele Wege, die entweder auf dem mechanischen Auftragen eines stromleitenden Pulvers oder auf der chemischen Erzeugung einer Metallschicht beruhen. Bei einer weiteren Methode, die vorzugsweise bei der Erzeugung von Schallplattenmatrizen verwendet wird und dort besprochen werden soll, wird eine hauchdünne Metallschicht auf dem Wege der Elektrodenzerstäubung im Vakuum erzeugt.

Zunächst kommen wir zur Besprechung des bekanntesten Verfahrens, zum Leitendmachen durch Graphitieren.

### 2. Das Leitendmachen durch Graphitieren.

Diese Methode wurde zuerst im Jahre 1873 von St. W. Wood[1]) vorgeschlagen. Als Material kommt nur reinster geschlämmter sandfreier Graphit in Betracht. H. Langbein wurde ein Verfahren zum Reinigen von Graphit durch stufenweise Behandlung von rohem Graphit mit Schwefelsäure und Alkalien patentiert[2]).

Hierbei wird feingemahlener roher Graphit mit Wasser zu einem Brei angerührt und konzentrierte rohe Schwefelsäure zugesetzt. Letztere zersetzt bei der eintretenden Reaktionswärme die Silikate, z. B. des Aluminiums, unter Bildung von schwefelsaurer Tonerde.

Bei Verwendung von konzentrierter Säure allein erfolgt die Zersetzung nur unvollständig, weil das entstehende Sulfat in der Säure unlöslich ist. Der Graphit wird darauf durch Dekantieren von der Flüssigkeit getrennt und mit Wasser ausgelaugt, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagiert. Das Filtrat enthält schwefelsaure Tonerde, die für sich weiterverarbeitet wird. Der zurückbleibende Graphit wird darauf mit konzentrierter Natronlauge, am besten im Autoklaven, unter Druck erhitzt. Die durch die Zersetzung mit Schwefelsäure in leicht lösliche Form gebrachte Kieselsäure sowie die freie Kieselsäure und andere Verunreinigungen, die

[1]) E. P. 3537 vom 30. 10. 1873; G. Haseltine (St. W. Wood).
[2]) DRP. 109533 vom 10. 12. 1898 und Zusatzpatent 125304.

noch nicht gelöst sind, werden dabei gelöst. Es resultiert reiner Graphit, der nach dem Ablassen der Wasserglaslösung nur noch mit Wasser ausgewaschen und getrocknet zu werden braucht, um gebrauchsfähig zu sein.

Der Patentanspruch lautet:

Verfahren zur Gewinnung von reinem Graphit durch stufenweise Behandlung von rohem Graphit mit Schwefelsäure und Alkalilauge, am besten unter Druck.

Neben diesem Verfahren wird auch das Verfahren von SCHLÖFFEL[1]) für die Reinigung und Aufbereitung von Graphit benutzt. Es beruht auf der abwechselnden Behandlung von Graphit mit Salzsäure und Alkali und ist mit vorstehendem Verfahren nicht zu verwechseln, weil Salzsäure den vorhandenen Ton nicht zersetzt. In der Kritik dieses Verfahrens ist mit Recht gesagt, daß die Einwirkung der Salzsäure zweckmäßiger an das Ende der Operation verlegt wird.

Die Behandlung von Graphit mit verdünnter Schwefelsäure allein, welche zur Reinigung von Beimengungen gelegentlich vorgeschlagen wurde, weil sie Graphit nicht angreift, ergibt natürlich keinen reinen Graphit, weil derselbe stets Silikate oder Kieselsäure enthält.

Graphit findet sich in verschiedener Reinheit auf Ceylon und Madagaskar, auch in Sibirien und Kalifornien, sowie bei Passau und in den Alpenländern und wird auch künstlich nach einem von ACHESON angegebenen Verfahren im elektrischen Ofen gewonnen. Die Aufbereitung der natürlich vorkommenden Graphite erfolgt meistens durch Schlämmung, die neuzeitliche Graphitreinigung nahezu ausschließlich auf elektroosmotischem Wege. Je nach dem Grade der Feinheit, Leitfähigkeit und Reinheit gibt es im Handel sehr viele Graphitsorten, von denen die zum Leitendmachen von Grammophonmatrizen benutzten am teuersten sind. Im allgemeinen begnügt man sich mit einer mittleren Qualität, die unter der Bezeichnung „Galvanographit" früher ausschließlich von England bezogen wurde, heute jedoch auch in Deutschland in gleichwertiger Qualität gewonnen wird. Das Graphitieren geschieht meistens durch Aufbürsten des Graphitpulvers mit einer weichen Bürste und ist mit besonderer Sorgfalt vorzunehmen[2]).

Zu diesem Zweck wird der Graphit auf die Wachs-, Guttapercha-, Celluloid-, Cellon- oder die mit Wachs getränkten, noch lauwarmen Gipsformen aufgestreut und mittels eines feinen Haarpinsels in drehender, schneller Bewegung aufgepinselt. Bei richtigem Graphitieren muß die Fläche glänzend metallisch schwarz aussehen. Es leuchtet ein, daß der Kupferniederschlag löcherig ausfallen wird, wenn die Graphitierung unvollkommen war, d. h. wenn kleine Pünktchen oder Fleckchen der Matrizenoberfläche ungraphitiert geblieben sind. Es ist ein Irrtum, wenn man meint, mit einer allzu weichen Bürste bessere Resultate zu erzielen, um die Feinheit der Form nicht zu zerstören; es kann im Gegenteil eine ziemlich kräftige Bürste sein. Nur Formen aus Wachs oder Gelatine werden mit feineren, weichen Bürsten oder Pinseln graphitiert. Formen aus Guttapercha oder Mischungen mit Guttapercha pflegt man vor dem Graphitieren etwas anzuhauchen oder anzuwärmen, damit der Graphit besser haftet. Man glaube nicht, daß es genügt, die Behandlung mit der Graphitierbürste nur so lange fortzusetzen, bis der Gegenstand ein völlig grauschwarzes Aussehen angenommen hat. Das rasche Zugehen der Formen ist außerordentlich von der Sorgfalt des Graphitierens abhängig, und man kann sich leicht durch Versuche überzeugen, daß ein graphitierter Gegenstand sich ungleich rascher mit Kupfer überzieht, wenn man beispielsweise das Bürsten mit

[1]) Jahresber. d. chem. Technol. (1866) S. 200; nach Muspratt: Technische Chemie (SV.) Bd. 4, Spalte 1569.

[2]) Über Eigenschaften der geeigneten Graphite siehe J. H. WINKLER und W. BLUM: Trans. Amer. electrochem. Soc. 53 (1928) S. 435/56.

Graphit 2–3 Minuten lang fortsetzt, als wenn man den Gegenstand nur halb solange graphitiert hat. Das unbewaffnete Auge ist deshalb kein sicherer Maßstab dafür, ob die Graphitierung ausreichend ist. Der Praktiker wird jedoch sehr bald erkennen, wie lange er graphitieren muß. Mehr noch wie bei der Kupfergalvanoplastik macht sich ein Mangel in der Sorgfalt des Graphitierens bemerkbar, wenn graphitierte Wachsmatrizen mit anderen Metallen, z. B. Nickel, überzogen werden sollen.

Sollen Gips oder Holz, die mit Stearin getränkt wurden, graphitiert werden, so pinselt man mit Vorteil einen Graphitbrei auf, den man durch Anrühren mit Wasser erhält. Man läßt trocknen und bürstet mit einer reinen Bürste den überschüssigen Graphit weg.

Wird das Graphitieren von Hand besorgt, so soll man diese Arbeit niemals im Bäderraum, sondern in einem besonderen, vom Bäderraum abgeschlossenen Raum vornehmen.

Nach einem älteren Patent von J. G. Schelter & Giesecke, Leipzig[1]), soll man den Graphit mit einer Gebläsevorrichtung auf die Matrizen aufblasen, wobei in einem besonderen Behälter der Graphitstaub mechanisch aufgewirbelt und durch das Gebläse angesaugt wird. Das Verfahren hat jedoch keinen Eingang in die Praxis gefunden.

Am besten ist es, wo dieses angeht, sich der Graphitiermaschine (Abb. 637[2])) zu bedienen, namentlich, wenn es sich um größere ebene Flächen, wie in den galvanoplastischen Anstalten der Druckereien, handelt. Die Graphitiermaschine arbeitet schneller, gleichmäßiger und auch billiger, als dies von Hand möglich ist, und hat den Vorteil, staubfrei abgedichtet zu sein.

L. Boudreaux[3]) schlägt vor, den zum Leitendmachen bestimmten Graphit vor dem Abformen auf das Wachs usw. zu streuen.

Über die Stärke der durch Aufbürsten von Graphit erhältlichen Filme finden sich interessante Angaben in dem Aufsatz von J. H. Winkler und W. Blum[4]). Wir bringen daraus in Übersetzung die nachfolgende Tabelle:

| Graphit | Feinheit der Graphite | | | Dicke des Graphitfilms in mm | Dauer des Graphitierens in Minuten |
|---|---|---|---|---|---|
| | Gesiebt durch Sieb Nr. | Rückstand aus Sieb Nr. | Durchmesser des größten Teilchens in mm | | |
| S | — | — | — | 0,00028 | 2,75 |
| $S_1$ | 325 | — | 0,043 | 0,00028 | 3,25 |
| $S_2$ | 200 | 325 | 0,073 | 0,00038 | 2,5 |
| $S_3$ | 100 | 200 | 0,148 | 0,00035 | 2,25 |

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß die durchschnittliche Filmdicke von $S_3$ nur etwa 30% größer ist als von $S_1$, obgleich der ungefähre Durchmesser der Graphitschichten von $S_3$ mehr als dreimal so groß als der von $S_1$ ist. Es ist also augenscheinlich, daß ein Graphitfilm auf Wachs fast völlig aus sehr dünnen Folien besteht, die sich berühren und überdecken.

In dem oben zitierten Aufsatz befindet sich auch ein Abschnitt über das Naßgraphitieren, ein Verfahren, das in den Vereinigten Staaten größere Anwendung gefunden hat, in Deutschland aber nur vereinzelt benutzt wird.

[1]) DRP. 132177 vom 18. 10. 1901.
[2]) Hersteller: A. Hogenforst, Leipzig.
[3]) Jahrb. Elektrochem. 2 (1896) S. 194; DRP. 84235 vom 13. 3. 1895.
[4]) Trans. Amer. electrochem. Soc. 53 (1928) S. 435/56.

Dasselbe beruht darauf, daß eine Graphitemulsion in geeigneten, geschlossenen Apparaten mit einer Pumpe von oben auf die Wachsmatrizen kontinuierlich aufgespritzt wird, die auf einem endlosen Transportband unter der Spritzdüse vorbeigeführt werden.

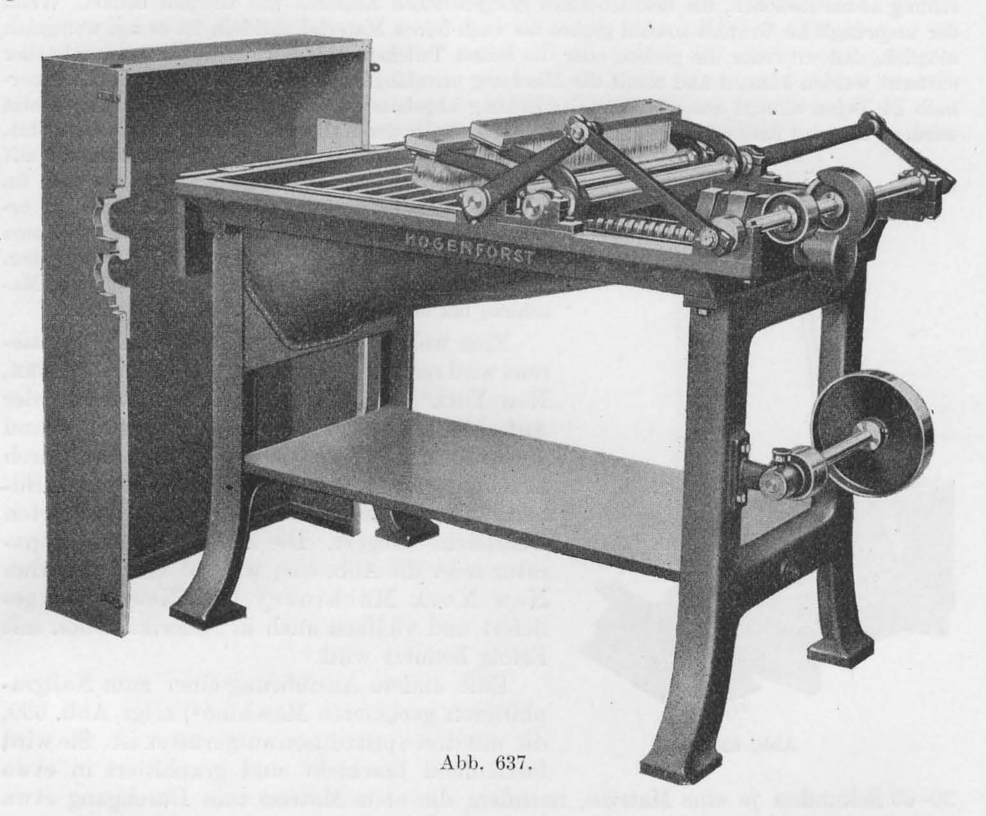



Abb. 637.

Über die Anwendung und Instandhaltung der Graphitemulsion werden folgende Angaben gemacht:

Wegen seiner Affinität für Öl wird sich Graphit auf einer Wachsoberfläche aus einer Aufschlämmung mit Wasser niederschlagen. Bis zum Sättigungspunkt der Wachsoberfläche hängt die Graphitmenge, die am Wachs kleben bleibt, von der Dauer der Anwendung der Graphitemulsion ab. Nachdem der Sättigungspunkt erreicht ist, wird vom Wachs kein Graphit mehr festgehalten ohne Rücksicht darauf, wie lange die Anwendung fortgeführt wird. Da die Zeit der Anwendung des nassen Graphites auf die Wachsoberfläche auf ungefähr sechs Minuten begrenzt ist, muß die Mischung so zusammengesetzt sein, daß die Wachsmater während dieser Zeit überzogen werden kann. Wenn die Mischung zu dünn ist, wird der Graphitüberzug nicht befriedigend, und wenn die Wachsmater nicht wiederholt mit Graphit behandelt wird, werden kleine Löcher und langsames Decken im Bade die Folge sein. Das „Schäumen" der Naß-Graphitmischung zeigt gewöhnlich einen Mangel an Graphit an und kann durch Zugabe von mehr Graphit abgestellt werden. Wenn die Mischung zu dick ist, kann die Pumpe nicht wirksam arbeiten, und es ist die Neigung vorhanden, Luftblasen gegen die Wachsfläche zu treiben. Eine sehr dicke Schicht Graphitpaste auf der Oberfläche der Wachsmater verhindert ebenfalls, daß frischer Graphit in Berührung mit dem Wachs kommt. Die jeweilige Konzentration des Graphits in den Mischungen und daher ihre Zusammensetzung ist in den verschiedenen Galvanoplastikbetrieben verschieden und anscheinend nicht genau bestimmt. Es wurde festgestellt, daß ungefähr 240 g Graphit pro Liter Wasser gewöhnlich eine befriedigende Mischung liefern. Infolge

Verdunstung neigt diese Konzentration allmählich zum Verdicken, wenn nicht öfters Wasser zugegeben wird.

Die Graphitmenge, die mit den Wachsmatern herausgenommen wird, ist viel größer als die, welche tatsächlich ständig am Wachs haftet. Dieser Verlust an Graphit trägt dazu bei, die Mischung abzuschwächen, die deshalb eines gelegentlichen Zusatzes von Graphit bedarf. Wenn der ursprüngliche Graphit sowohl grobes als auch feines Material enthielt, ist es am wenigsten möglich, daß entweder die groben oder die feinen Teilchen während des Gebrauches schneller entfernt werden können und somit die Mischung unzulänglich machen. Das Wasser soll innerhalb 14 Tagen einmal aus der Graphitmischung abgeleitet und durch frisches Wasser ersetzt werden. Es wird dadurch die Korrosion der Metallteile der Naßgraphitmaschinen herabgesetzt.

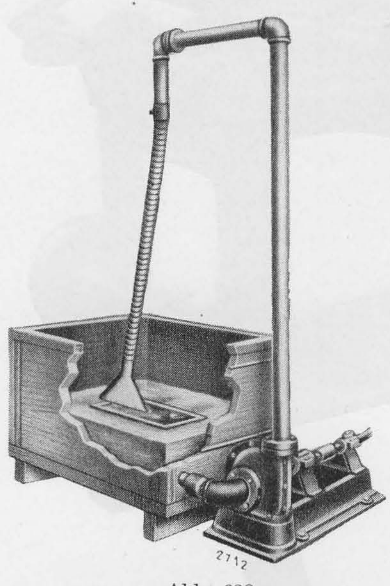


Abb. 638.

Die Nickel- und Kupfersalze haben zusammen mit anderen löslichen Substanzen das Bestreben, sich im Wasser anzureichern und seine Leitfähigkeit zu erhöhen. Diese Erhöhung der Leitfähigkeit des Wassers fördert den elektrolytischen Vorgang zwischen dem Graphit, dem Wasser und den Metallteilen der Maschine, bei dem sich letztere anodisch auflösen.

Eine weitere Verbesserung des Naßgraphitierens wird nach dem Verfahren von A. Gerstner, New York[1]), erzielt, dadurch, daß man bei der Aufschlämmung von Graphit Silbernitrat und Kochsalz zufügt und somit gleichzeitig durch Erzeugung eines zusätzlichen hauchdünnen Silberüberzuges die Leitfähigkeit der graphitierten Oberfläche steigert. Die hierzu geeignete Apparatur zeigt die Abb. 638, wie sie von der Firma New York Machinery Co., New York, geliefert und vielfach auch in Amerika schon mit Erfolg benutzt wird.

Eine andere Ausführung einer zum Naßgraphitieren geeigneten Maschine[2]) zeigt Abb. 639, die mit drei Spritzdüsen ausgerüstet ist. Sie wird fortlaufend beschickt und graphitiert in etwa 30–60 Sekunden je eine Matrize, nachdem die erste Matrize zum Durchgang etwa 5 Minuten gebraucht hat.

### 3. Unterstützung des Zugehens durch Zusatz von Eisenfeilspänen.

G. Langbein bringt in seinem „Handbuch der elektrolytischen Metallniederschläge“[3]) ein Verfahren, welches den Übergang zu den chemischen Methoden der Leitendmachung bildet. Danach wird ein gleichmäßiger, schnell zuwachsender Kupferüberzug über die graphitierte Fläche dadurch erhalten, daß man dieselbe vorerst mit Spiritus übergießt, diesen ablaufen läßt und nun mit einer 20proz. Kupfervitriollösung übergießt (ohne Schwefelsäure). Nun werden fein pulverisierte (gesiebte!) Eisenfeilspäne mittels eines sehr feinmaschigen Siebes aufgesiebt und mit einem Pinsel aus feinen langen Haaren mit der Kupferlösung verrührt und mit dem Graphit in Kontakt gebracht. Dabei scheidet sich am Graphit metallisches Kupfer aus, und nach dem Abspülen der so behandelten Fläche und mehrmaliger Wiederholung der Prozedur wird eine gut zusammenhängende Kupferhaut erhalten, auf welcher das Kupfer, namentlich in den vertiefteren Partien der Formen,

[1]) A.P. 838977 vom 20. 4. 1906.
[2]) Hersteller: The Ostrander-Seymour Co., Chikago.
[3]) (SV.) S. 497.

rasch zugeht. Jedenfalls aber muß die Behandlung mit Eisenfeile sehr vorsichtig gemacht werden, um die Feinheiten der Matrize nicht zu beschädigen, und das Bestreuen mit Eisenfeile muß langsam ausgeführt werden, weil die dabei auftretende Erwärmung den Wachsformen gefährlich werden könnte.

Ein nicht genügend begründeter Vorschlag stammt von E. STOULS[1]), welcher anstatt Wasser Milch verwendet, um damit Graphit zu einem Brei anzurühren und auf die Matrizen aufzutragen.

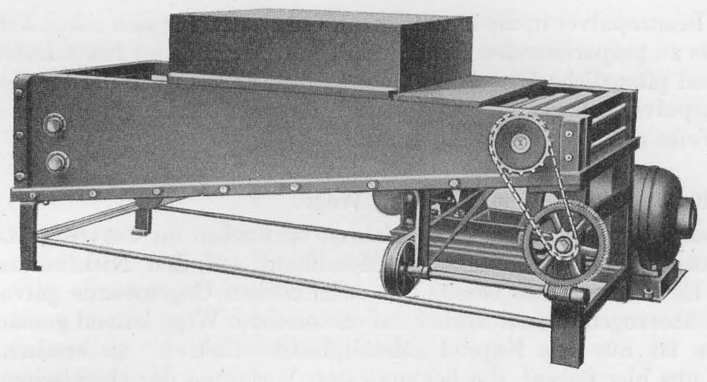


Abb. 639.

## 4. Das Leitendmachen mit Metallpulver.

Neben Graphit kann man auch fein verteiltes Blei zum Leitendmachen benutzen, vorzuziehen ist aber fein verteiltes Kupfer, wie es Verfasser elektrolytisch aus verdünnten Kupfervitriollösungen in vorzüglicher Qualität erhalten hat.

In den meisten Fällen genügt aber ein feines Kupferpulver, das unter der Bezeichnung „Kupferschliff" käuflich zu erhalten ist. Dieses Kupferpulver wird mit Zaponlack oder ähnlichem Lack zu einem dünnen Brei gleichmäßig verrieben und mit einem Pinsel auf den betreffenden Gegenstand in dünner Schicht aufgetragen. Läßt man nach dem völligen Trocknen noch ein Überbürsten mit Graphit folgen, so erzielt man beim Einhängen in das Kupferbad ein sehr rasches und gleichmäßiges Decken.

Als ganz brauchbares Material hat sich ferner feines Goldbronzepulver erwiesen, besonders da dessen Leitvermögen im Vergleich zum Graphit ganz bedeutend größer ist und daher das „Zugehen" der leitend gemachten Stellen viel rascher erfolgt als bei Anwendung von Graphit. Immerhin aber haftet der Graphit viel fester an den Formen als die verschiedenen Metallpulver; nur die warm behandelten Stearin- oder Wachsformen bilden eine Ausnahme, da auf diesen das Metallpulver sehr gut haftet. Meistens fallen die galvanoplastischen Niederschläge auf mit Metallpulvern leitend gemachten Formen rauher aus als auf graphitierten.

T. M. ASH, H. W. GILL und L. GREEN[2]) empfehlen, nichtleitende Gegenstände zunächst in Lösungen von Schellack, Kopal- oder anderen Lacken zu tauchen, in denen fein verteiltes Kupferpulver suspendiert ist. Die derart behandelten Gegenstände werden hierauf mit Wasser abgespült und eventuell nochmals abgebürstet, um den überflüssigen Lack zu entfernen. Hierauf folgt ein 5 Minuten langes Eintauchen in eine Silbernitratlösung, wobei sich auf der Oberfläche des Gegenstandes

---

[1]) Jahrb. Elektrochem. 1 (1895) S. 187; DRP. 74447 vom 26. 9. 1893.

[2]) Jahrb. Elektrochem. 1 (1895) S. 187; E.P. 5327 vom 11. 3. 1893.

eine dünne Silberschicht bildet, die sich zur Aufnahme eines weiteren Metallbelages vorzüglich eignen soll.

Ein Verfahren zur Herstellung leitender Überzüge auf Nichtleitern für galvanoplastische Zwecke wurde W. F. KRACK[1]) patentiert. Er verwendet eine Mischung von

| | |
|---|---|
| Butter | 1,5 Tl. |
| Terpentin | 1,0 Tl. |
| Mineralöl | 0,5 Tl. |

und rührt Bronzepulver in die Masse ein. Diese an und für sich schon leitende Masse wird auf die zu präparierenden Gegenstände aufgestrichen (er führt Leder, Celluloid, tierische und pflanzliche Gewebe an), getrocknet, ähnlich wie bei der Graphitierung mit Bronzepulver glänzend gebürstet und vor dem Einhängen in das Bad in bekannter Weise mit Spiritus übergossen.

## 5. Das Leitendmachen auf chemischem Wege.

Die chemischen Metallisierungsverfahren bezwecken im Gegensatz zum Graphitierungsprozeß, direkt eine leitende Metallhaut auf den Nichtleitern niederzuschlagen. Es werden heute bereits alle erdenklichen Gegenstände galvanoplastisch mit Metall überzogen, welche vorher auf chemischem Wege leitend gemacht wurden.

Näheres ist aus dem Kapitel „Metallplastikverfahren" zu ersehen. Wir beschränken uns hier darauf, die bekanntesten Verfahren der chemischen Metallisierung anzuführen.

Im Jahre 1896 wurde anonym folgende Vorschrift[2]) veröffentlicht: Zur Erzielung eines leitenden Untergrundes werden die zu überziehenden Gegenstände zunächst in ein 50° nicht übersteigendes Bad getaucht, welches aus einer Lösung von 1,5 g Kautschuk und 4 g Wachs in 10 g Schwefelkohlenstoff besteht, welche mit einer Lösung von 5 g Phosphor in 60 g Schwefelkohlenstoff, mit 5 g Terpentin und 4 g gepulvertem Asphalt vermischt ist. Dann kommen sie nach dem Trocknen in eine Lösung von 2 g Silbernitrat in 600 g Wasser, bis ihre Oberfläche eine dunkle Metallfarbe annimmt; sie werden nun mit Wasser gewaschen und schließlich in eine Lösung von 10 g Goldchlorid in 600 g Wasser gebracht, worin sie sich bräunlich färben; sie sind dann für jeden galvanoplastischen Überzug vorbereitet. G. LANGBEIN empfiehlt, die Gegenstände zunächst in eine jodkaliumhaltige Lösung von Kollodium in Äther und dann bei Lichtabschluß in eine Silbernitratlösung zu tauchen, bis sie sich gelblich färben. Nun werden sie gewaschen, eine Zeitlang dem Lichte ausgesetzt, dann auf elektrolytischem Wege mit einer als Untergrund dienenden Kupferschicht versehen und schließlich ins Nickelbad gebracht. Chirurgische Gerätschaften kann man auch durch Eintauchen in eine ätherische Paraffin- oder Wachslösung und darauffolgende Bestäubung mit Graphit- oder Bronzepulver leitend machen. Am häufigsten wird die Metallisierung durch Silber bzw. durch Jodsilber ausgeführt.

M. HEEREN[3]) bildet eine Schwefelsilberschicht dadurch, daß er die Matrize mit einer Lösung von

| | |
|---|---|
| Silbernitrat | 100 g |
| Wasser | 200 g |
| Ammoniak | 250 g |
| Alkohol, absolut | 300 g |

---

[1]) DRP. 122664 vom 26. 4. 1900.

[2]) U: Z. Elektrochem. 3 (1896/7) S. 174; Electricien 12 (1896) S. 208.

[3]) F. BINDER: Galvanoplastik (SV.) S. 90.

befeuchtet und in einem geschlossenen Kasten Schwefelwasserstoffdämpfe auf die befeuchteten Objekte einwirken läßt. Die Objekte werden dann sauber abgespült und sind zum Einhängen fertig.

BRANDELY[1]) gibt speziell für Gipsformen folgende Vorschriften:

„Zuvörderst taucht man die aus Gips gefertigten Formen in ein Bad von weißem oder gelbem Wachs, um den Gips weniger porös zu machen.

Man läßt die Formen in dem Wachsbade liegen, bis sie die Temperatur desselben angenommen haben, nimmt sie mit Pinzetten, die ganz trocken sein müssen, heraus, läßt das überflüssige Wachs abtröpfeln und dann die Form erkalten.

Nun bereitet man eine Lösung von 250 g weißem Phosphor in 1 kg Schwefelkohlenstoff. Der Phosphor löst sich beim Schütteln sehr rasch vollständig auf. Man löst dann 200 g Silbernitrat in 1 Liter Wasser auf. Diese beiden Flüssigkeiten, die Phosphor- und die Silberlösung, gießt man je in ein passendes Gefäß, etwa eine Porzellanschale.

Nun taucht man die an einem Kupferdrahte oder besser an einem Silber-, Gold- oder Platindrahte befestigten, zu metallisierenden Stücke in die Phosphorlösung, läßt abtropfen und legt sie mit der verzierten Seite nach oben auf ein Stück Schwarz- oder Zinkblech. Sobald der Schwefelkohlenstoff verdampft ist und Phosphordämpfe sich zu entwickeln anfangen, muß man die Stücke in das salpetersaure Silber tauchen, jedoch nicht eher, als die erhabenen Stellen sowohl als die vertieften völlig trocken geworden sind. Mit einem feinen Dachshaarpinsel verreibt man die silberhaltige Flüssigkeit auf der Form in alle vertieften Stellen, so daß kein einziger Punkt unbedeckt bleibt; andernfalls zeigen sich an den entsprechenden Stellen des Abdruckes kleine Löcher.

Ist die Form überall mit Silberlösung benetzt, so nimmt man sie heraus, läßt sie abtropfen und hängt sie an einer passenden, vor Staub geschützten Stelle an dem kupfernen Leitungsdrahte auf. Das Silber wird sehr bald reduziert; sobald die reine mattweiße Silberfarbe erscheint, ist der richtige Zeitpunkt gekommen, das Stück in das Bad zu bringen und der Einwirkung des Stromes zu unterwerfen.

Nach vollendeter Arbeit gießt man die phosphorhaltige Flüssigkeit vorsichtig in eine Flasche mit eingeschliffenem Glasstöpsel. Zum Arbeiten mit dieser Lösung soll man wegen der leichten Entzündbarkeit stets nur Tische, die mit Zinkblech belegt sind, benutzen und sich hüten, die Kleider damit zu benetzen."

Eine direkte Versilberung der Formen erzielt man nach folgender Vorschrift: Man bereite sich zwei Lösungen, und zwar:

| | | |
|---|---|---|
| (1) | Silbernitrat | 1 Gew.-Tl. |
| | Wasser | 8 Gew.-Tl. |
| (2) | Seignettesalz | 0,8 Gew.-Tl. |
| | Siedendes Wasser | 385 Gew.-Tl. |

Lösung (1) wird in Lösung (2) gegossen, etwa 10 Minuten gekocht, erkalten gelassen und filtriert. Dies ergibt die Lösung A.

Man stellt sich nun eine Lösung B her, indem man

| | |
|---|---|
| Silbernitrat | 4 Gew.-Tl. |
| in Wasser | 32 Gew.-Tl. |

löst und mit Salmiakgeist tropfenweise versetzt, bis der braune Niederschlag von Silberperoxyd eben verschwindet; dann wird mit 360 Teilen Wasser verdünnt, und man erhält so Lösung B.

Durch Zusammengießen gleicher Teile von A und B erhält man die Versilberungslösung. Die Lösung wird auf die zu versilbernden Stücke gegossen, gegebenenfalls umrahmt man flache Stücke mit Glaserkitt und schüttet etwa 1 cm hoch von der Lösung darauf. Die Lösung soll so warm verwendet werden, als es das zu versilbernde Material nur verträgt. So kann man Glas oder Marmor mit einem glänzenden Silberspiegel überziehen, der bei größerer Dicke schwarz wird. Die Silber-

[1]) F. BINDER: Galvanoplastik (SV.) S. 90/1.

ausscheidung wird nach Bedarf drei- bis viermal wiederholt, um eine sehr gut leitende Schicht zu erhalten.

Auf gleichem Prinzip beruht das DRP. 668274[1]), betreffend „Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Metallüberzügen auf Gegenständen mit nichtleitender Oberfläche", auf dessen Beschreibung wir in dem Kapitel „Metallplastikverfahren" noch zurückkommen.

Besonders bei der Herstellung von Metallüberzügen auf Gegenständen aus Holz wird nach BURGESS[2]) in folgender Weise gearbeitet: Der Gegenstand wird kurze Zeit in heißes Paraffin getaucht, welches rasch in die Poren eindringt. Durch Einlegen in Ligroin wird das Paraffin dicht an der Oberfläche des Holzes wieder aufgelöst, und die Poren werden wieder zur Wasseraufnahme befähigt. Der Gegenstand wird dann mit Kupfersulfatlösung oberflächlich getränkt und scharf getrocknet. Das in den Fasern des Holzes sitzende Kupfersulfat wird nun durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff, entweder in Gasform oder in wäßriger Lösung, in Schwefelkupfer übergeführt, wodurch man die Oberfläche vollständig mit Schwefelkupfer überzogen hat. Das Schwefelkupfer reduziert BURGESS hierauf zu metallischem Kupfer, indem er in einer Chlornatriumlösung durch naszierenden Wasserstoff die Schwefelkupferelektrode kathodisch behandelt und mit einer anliegenden Drahtspirale in Windungen von 1 cm Steighöhe umwickelt. Die Stromdichte wird möglichst hoch genommen, der Prozeß dauert etwa 10 Minuten. Der Gegenstand kann dann sofort im galvanoplastischen Bade mit einem gut deckenden, festhaftenden Metallüberzug versehen werden. Begreiflicherweise kommt dieses Verfahren billiger als diejenigen, welche mit Gold- oder Silberhäutchen arbeiten.

### 6. Das Leitendmachen durch Einbrennen leitender Substanzen.

Glas, Porzellan oder ähnliche keramische Stoffe, die einen Metallüberzug erhalten oder auf denen bestimmte Zeichnungen stromleitend erzeugt werden sollen, um später einen Niederschlag von Kupfer, Silber oder Gold in größerer Dicke aufzubringen, werden im Muffelofen behandelt, d. h. es wird Metall in das keramische Material eingebrannt.

Man bereitet sich vorerst eine im Muffelofen reduzierbare Masse aus Platinchlorid und Lavendelöl (auch Kupferchlorür kann verwendet werden), indem man beide zu einem dicken Brei in der Konsistenz von Ölfarbe auf einer mattierten Glastafel anreibt. Die Glas- oder Porzellanteile werden vorher mit Spiritus gereinigt und der Brei mit einem Pinsel in der gewünschten Zeichnung aufgetragen, trocknen gelassen und in einem Muffelofen in der Rotglut eingebrannt.

Das Lavendelöl reduziert beim Verbrennen das Metallsalz, und es bildet sich auf der Oberfläche eine dünne, aber festsitzende Metallschicht, auf der man dann mit Leichtigkeit jeden beliebigen Metallniederschlag erzeugen kann. Es lassen sich auf diese Art sehr schöne Metallverzierungen auf Glasgefäßen, Porzellantassen usw. herstellen, und man findet mitunter ganz feinlinige Zeichnungen auf diesem Wege in Kupfer, Nickel, Silber oder Gold galvanoplastisch aufgetragen.

Stromleitende Metallüberzüge lassen sich ferner erhalten, wenn man feinverteilte Metalloxyde mit Zucker bzw. Lavendelöl und Borax mischt und auf den nichtleitenden Stoffen, wie Glas oder Porzellan, einbrennt. Derartige Mischungen sind auch käuflich unter der Bezeichnung „Glanzgold, Glanzsilber, Argalvan" zu erhalten und finden in der Keramik weitgehende Anwendung, ebenso wie sie hier als leitende Unterlage für nachfolgende galvanoplastische Überzüge dienen können.

---

[1]) Vom 14. 1. 1937; Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig (Erfinder R. LAUX).

[2]) Electr. World 1898, Bd. 32, S. 113; nach Jahrb. Elektrochem. 5 (1899) S. 398.

G. Cooke und J. Parr brennen auf keramischen Objekten eine Metallemaille ein, indem sie folgende Substanzen in der verlangten Musterzeichnung nacheinander auftragen:

1. Eine Paste, bestehend aus Leim, Rapsöl, Schwefel, Mennige oder Arsenik. Diese wird in der Wärme auf dem betreffenden Gegenstand getrocknet.
2. Eine Paste, bestehend aus calciniertem Borax, Flintglaspulver, Zinn oder Kupferoxyd.
3. Eine Mischung, bestehend aus Goldpurpur, einem Flußmittel, Quecksilber- und Silbernitrat und Mennige. Es wird dann das Ganze eingebrannt, und das in der so entstandenen Emaille fein verteilte Gold bildet, wie erwähnt, den kathodischen Träger. Für Niederschläge von Eisen, Nickel und Zinn muß die Emaille Kupfer enthalten. Für Zink muß sie eisenhaltig sein.

Das Metallisieren durch Einbrennen leitender Substanzen hat besondere Bedeutung bei der Herstellung des sogenannten Metallporzellans gewonnen, d. h. von Porzellan, das teilweise oder vollständig mit einem galvanischen Niederschlag versehen ist. Man benutzte früher als leitende Substanz vornehmlich Graphit, der in besonderen Mischungen, teilweise nach patentierten Verfahren, aufgetragen und eingebrannt wurde, um auf möglichst billigem Wege eine leitende Oberfläche zu ergeben.

Heute bedient man sich jedoch meistens der im Handel befindlichen Präparate, wie sie auch in der Keramik- und Emaillegeschirrfabrikation üblich sind, und kann von einer Reihe deutscher Porzellanfabriken Geschirrteile beziehen, die auf ihrer Außenseite bereits mit einer eingebrannten Metallschicht versehen sind. Auf diese Weise ist die Möglichkeit für Metallwarenfabriken gegeben, sogenanntes Metallporzellangeschirr zu erzeugen, ohne sich mit dem Einbrennen der leitenden Metallschicht auf der Porzellanoberfläche, das eine gewisse Übung und Erfahrung voraussetzt, selbst zu befassen. Es sei hierzu auf das spätere Kapitel „Überzüge auf Porzellan" verwiesen. In noch einfacherer Weise erfolgt das Leitendmachen von Tonwaren nach dem DRP. 184722[2], wonach bereits beim Brennen der Tonwaren eine Ablagerung von Kohlenstoff auf der Oberfläche derselben bewirkt wird. Um dies zu erreichen, werden die mit einem galvanischen Überzug versehenen Tonwaren einem Dämpfprozeß bekannter Art unterworfen, welcher darin besteht, daß gegen Schluß des Brandes der Tonwaren eine rauchende Atmosphäre in dem Ofen erzeugt wird und die Abkühlung der Tonwaren möglichst unter Luftabschluß erfolgt, damit der durch den ganzen Scherben abgelagerte Kohlenstoff (Graphit) an der Oberfläche nicht wegbrennt.

### 7. Das Leitendmachen durch Metallzerstäubung im Vakuum.

Da dieses Verfahren für galvanoplastische Zwecke bei der Herstellung von Grammophonplatten Verwendung gefunden hat, bringen wir, des Zusammenhanges wegen, Angaben hierüber in dem Kapitel „Grammophonplattenherstellung".

### 8. Neuere Patente auf dem Gebiete des Leitendmachens.

Die Patentliteratur auf diesem Gebiete ist ziemlich umfangreich. Wir müssen uns deshalb darauf beschränken, lediglich die Patentnummern mit den zugehörigen Patentansprüchen nachstehend aufzuführen:

DRP. 325293 vom 27. 6. 1915, Henry Welte, Znaim/Mähren: „Verfahren zur Erzeugung metallischer Überzüge auf Natur- und Kunststeinen."

[1]) E. P. 15363 vom 29. 8. 1900; Z. Elektrochem. 8 (1902) S. 107.
[2]) Vom 24. 4. 1906; G. Kuntze, Süssen.

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Erzeugung metallischer Überzüge auf Natur- und Kunststeinen, sowie Geräten aller Art aus solchen Stoffen, dadurch gekennzeichnet, daß Pulver weichen Metalls aufgestreut und durch Reiben, Streichen und Drücken zu einer zusammenhängenden Schicht vereinigt wird.

(3 weitere Ansprüche.)

DRP. 328774 vom 21. 9. 1913, Henry Welte, Lahr/Baden: „Vorrichtung zum Galvanisieren keramischer Gegenstände."

Patentanspruch:

1. Vorrichtung zum Galvanisieren keramischer Gegenstände, bei welchen Anode und Kathode im Bade von isolierten metallischen Fassungskörpern gehalten werden, dadurch gekennzeichnet, daß die die Anode und Kathode fassenden Einspannkörper aus in isolierten Führungen verschiebbaren Porzellankörpern mit einer Metallseele gebildet werden.

(3 weitere Ansprüche.)

DRP. 507218 vom 12. 5. 1929, Porzellanfabrik Kahla, Zweigniederlassung Freiberg/Sa.: „Verfahren zum Galvanisieren keramischer Körper."

Patentansprüche:

1. Verfahren zum galvanischen Metallisieren keramischer Körper, dadurch gekennzeichnet, daß als Grundbelag für den Metallüberzug an den Rändern der zu metallisierenden Flächen ein durch Aufschmelzen mit dem keramischen Körper innig verbundener Belag verwendet wird, während im übrigen ein aufgestrichener und durch Trocknung oder Erwärmung haftfähiger Grundbelag benutzt wird.

2. Keramischer Körper zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er innerhalb der zu metallisierenden Fläche mit Kompensationsrillen oder Ausbauchungen versehen ist, die eine Ausdehnung des Metallbelages auf dem aufgestrichenen und durch Trocknung oder Erwärmung haftfähig gemachten Grundbelag ermöglichen.

DRP. 559680 vom 24. 12. 1930, Otto Quappe, Woltersdorf b. Luckenwalde: „Verfahren zur Erzielung der Leitfähigkeit von Gipskörpern, zwecks Herstellung von galvanischen Überzügen."

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Erzielung der Leitfähigkeit von begrenzten Teilen der Oberfläche von Gipskörpern zwecks Herstellung von galvanoplastischen Abzügen durch Behandlung von Metallsalzen, z. B. Silbersalzen, dadurch gekennzeichnet, daß die leitend zu machenden Teile der Oberfläche des Gipskörpers zunächst leicht mit Spiritus eingespritzt und dann gleichzeitig mit dem Aufgeben der metallhaltigen Salze auf diese Teile die Gipsformen so in Spiritus eingelegt werden, daß die mit Metallsalz versehene Oberfläche nicht von der Flüssigkeit bespült wird, worauf der Körper bis zum Rand des Abdruckes in ein Spirituslackbad getaucht wird und dann, nachdem die ganze Form sich mit Lacklösung vollgesogen hat, die mit Metallsalzen präparierte Oberfläche in an sich bekannter Weise mittels Schwefelwasserstoffs, der aber tiefgekühlt ist, fixiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Lack aus einer Lösung von 100 $cm^3$ Spiritus und 35 g Kopalharz besteht.

DRP. 563312 vom 1. 12. 1929, Max Ow-Eschingen, Wien: „Verfahren zur Metallisierung verschiedener auf kolloider Basis hergestellter Produkte."

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Metallisierung von verschiedenen Zellhornersatzprodukten aus kolloidalen Massen, wie Kasein, Harnstoff, Phenolformaldehydkondensationsprodukten und dergleichen oder Gegenständen aus Leim, Gelatine und ähnlichen Massen, dadurch gekennzeichnet, daß zur Metallisierung der Massen dieselben mit Reduktionslösungen behandelt werden, deren Lösungsmittel die zu metallisierenden Massen zu einer sanften Quellung bringen, ohne daß diese durch das Reduktionsmittel behindert wird, worauf nach erfolgter Trocknung das Reduktionsmittel fest in der Oberfläche des Gegenstandes haften bleibt und beim Eintauchen in einem reduzierbaren Metallsalzbad festhaftend Metall auf dem Gegenstand abgeschieden wird.

DRP. 602786 vom 24. 5. 1933, FERDINAND PETIT-JEAN, Luckenwalde: „Verfahren zum Leitendmachen von Gipskörpern."

Patentanspruch:

1. Verfahren zum Leitendmachen von Gipskörpern durch Aufbringen einer Silbernitratlösung auf die Oberfläche der Gipskörper, sowie durch nachfolgende Trocknung und Behandlung mit gasförmigem Schwefelwasserstoff zur Herstellung von galvanischen Überzügen, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Trocknung der Silbernitratlösung und vor der Schwefelwasserstoffbehandlung die Körper der Einwirkung von gasförmigem Ammoniak ausgesetzt werden.

DRP. 668274 vom 14. 1. 1937, Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig: „Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Metallüberzügen auf Gegenständen mit nichtleitender Oberfläche."

Patentansprüche:

1. Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Metallüberzügen auf Gegenständen aus Isolierstoffen bzw. mit nichtleitender Oberfläche, die zunächst eine leitende Oberfläche in Form einer hauchdünnen Metallabscheidung, z. B. eines durch Reduktion gewonnenen Silberspiegels, erhalten, dadurch gekennzeichnet, daß der Gegenstand mit dem hauchdünnen Metallbelag kathodisch in einer Kupfersulfatlösung mit einer $p_H$-Zahl von etwa 3,4–1,8 behandelt und der Kupferniederschlag dann in einem der üblichen galvanischen Verkupferungsbäder verstärkt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kupfersulfatlösung neben einem Gehalt an freier Schwefelsäure nur etwa 40–100 g Kupfervitriol im Liter enthält.

F.P. 142176 vom 28. 2. 1929, Einstein's Electro-Chemical Process Limited, London.

Leitendmachen mit Wasserglaslösung und feinverteilter Kohle.

F.P. 829985 vom 15. 3. 1937, PAUL JEAN-BAPTISTE MUSY.

Ein Verfahren, bei dem man nach Imprägnierung des Holzes mit einer elektrolytisch zersetzbaren Lösung eines Metallsalzes einen Strom in dem besagten Holz zwischen 2 Elektroden oder 2 Gruppen von Elektroden von geeigneter Form fließen läßt, wobei letztere mit einer Gleichstromquelle verbunden sind. Der elektrische Strom erzeugt nach dem bekannten Verfahren der Elektrolyse einen metallischen Niederschlag im Innern der Strukturzellen des Holzes.

## III. Niederschlagsblenden und Trennschichten.

### 1. Niederschlagsblenden, Zweck und Anbringung.

Zu den vorbereitenden Arbeiten gehören auch die Vorrichtungen, die notwendig sind, um die Bildung eines möglichst gleichmäßigen Niederschlages zu erreichen.

Solange sich die Methoden der Metallfällung darauf beschränken, nur Niederschlagsdicken von Bruchteilen eines Millimeters herzustellen, geht das Dickenwachstum der Niederschläge auf der ganzen Kathode (annähernd glatte Fläche vorausgesetzt) ziemlich gleichmäßig vonstatten. Werden aber die Niederschläge zu größerer Stärke getrieben, so tritt die Wirkung der als Stromlinienstreuung bezeichneten ungleichen Stromverteilung ein, und die Metallfällung erleidet eine mit zunehmender Stärke des Niederschlages sichtbarer werdende Störung der Gleichmäßigkeit.

Der Übergang des Stromes, den wir uns durch „Stromlinien", ähnlich den magnetischen Kraftlinien, vorstellen müssen, geht nur dann in einem homogenen Felde vor sich, wenn die Stromlinien durch die Elektroden (in genügender Größe und Anordnung) sowie durch die Begrenzung des in allen Schichten gleich gut leitenden Elektrolyten seitens der Gefäßwände in solcher Weise geschieht, daß die Elektrodenränder mit den Gefäßwänden zusammenfallen[1]).

---

[1]) Siehe auch S. 36.

Es wurde bereits im Jahre 1893 der Württembergischen Metallwarenfabrik ein Blendeverfahren patentiert[1]), welches darauf beruht, daß im Bade (es handelt sich hierbei um starke Silberauflagen auf Eßbestecken!)[2]) zwischen Kathoden und Anoden Platten aus isolierenden Stoffen, wie Glas und ähnlichem, angebracht werden. Diese besitzen geeignete Ausschnitte, welche den Stromlinien den Zutritt zu den von den Platten gedeckten Partien der Kathoden erschweren und dadurch eine höhere Stromliniendichte (analog der magnetischen Induktion im Eisen = Kraftliniendichte) auf den freibleibenden, den Ausschnitten gegenüberliegenden Kathodenpartien verursachen.

Eine ganze Anzahl späterer Patente[3]) befaßt sich mit geeigneter Ausgestaltung solcher Stromlinienblenden, besonders zum Zwecke der partiellen Verstärkung der Aufliegestellen an versilberten Besteckteilen, wofür diese Vorrichtungen besondere Bedeutung gewonnen haben.

Neben den hier zur Verwendung kommenden, nichtleitenden Abblendschirmen kommen jedoch auch viele leitende Stromblenden in Benutzung. Schon Aufhängerahmen oder Platten mit leitendem Rand ergeben eine Abblendung der Randstromlinien. Eine sehr einfache Form der Abblendung der hohen Stromdichte, die sich besonders an Spitzen und Kanten ausbildet, ist z. B. das Einstecken einer Tülle aus Blei oder anderem Metall in die Ausgußschnauzen von Kannen bei der Herstellung von Metallporzellan.

In diesem Zusammenhang sei auf das DRP. 671977 vom 4. 5. 1937 von F. Hochwald, Berlin, hingewiesen, dessen erster Patentanspruch lautet:

„Verfahren zur Erzielung glatter Ränder und zur Vermeidung von Randwirkungen bei galvanischen Überzügen auf Nichtleitern, z. B. Glas oder Porzellan und dergleichen, dadurch gekennzeichnet, daß die Überzüge auf der leitend gemachten Unterlage selbst über den späteren Rand hinaus derart niedergeschlagen werden, daß an dem eigentlichen Rand der Überzug dünner wird als auf der übrigen Fläche bzw. ein Niederschlag völlig verhindert wird." (10 weitere Ansprüche.)

Mehr als die Verschiedenheit der Stromlinienverteilung bei profilierten Objekten, wenn diese allseitig überzogen werden sollen, macht sich die Stromlinienstreuung dann geltend, wenn es sich darum handelt, dickere Niederschläge auf Wachs- oder Guttaperchamatrizen oder sonst einem Nichtleiter, welcher nur teilweise leitend gemacht wurde, herzustellen. Dann finden wir die sogenannten Randknospen, die mitunter so stark werden können, daß sie fast den ganzen Strom für sich beanspruchen und für die eigentliche Niederschlagsfläche fast nichts mehr übrig bleibt. Die Folge davon ist, daß dann das Dickenwachstum der Fläche hinter der Berechnung zurückbleibt.

Die Stromlinienstreuung tritt in jedem Bade auf, in dem einen mehr, in dem anderen weniger. Vor allem ist die angewandte Stromdichte für die Bildung der Randknospen maßgebend. Wird die Bildung der Randknospen oder der Knospen überhaupt von vornherein durch Anwendung normaler Stromdichten vermieden, so geht gewöhnlich die Elektrolyse glatt vonstatten, und es wird möglich, vorausgesetzt, daß der Elektrolyt frei von festen Verunreinigungen, wie Metallstaub und dergleichen, gehalten wird, Platten bis zu mehreren Millimetern Dicke herzustellen, ohne daß sich unliebsame Knospenbildungen zeigen. Werden tiefere Formen, wie z. B. bei der Herstellung von Schriftgußmatern, mit höheren Stromdichten be-

---

[1]) DRP. 76975 vom 30. 7. 1893.

[2]) Siehe auch S. 832.

[3]) T. W. S. Hutchins: DRP. 453010 vom 16. 6. 1925; P. Bruckmann u. Söhne, Heilbronn: DRP. 456840 vom 30. 3. 1926; Württembergische Metallwarenfabrik: DRP. 463569 vom 29. 9. 1925; H. Pasch, Solingen: DRP. 603678 vom 23. 8. 1930.

arbeitet, dann muß die Elektrodenentfernung um so größer sein, je größer die angewandte Stromdichte ist.

Bei zu kleinen Elektrodenentfernungen bzw. zu hoher Stromdichte setzen die Flächenpartien, namentlich Ecken (auch innerhalb der größeren Flächen), welche näher zur Anode liegen, sofort stärker an, es bilden sich dann dort zuerst knollige Verstärkungen und schließlich wachsen sie zu dendritischen Metallknospen aus. Durch energische Bewegung des Elektrolyten kann man diesen Dendritenbildungen allerdings etwas entgegenarbeiten, aber ganz zu umgehen sind sie bei höheren Stromdichten niemals.

Die Ursache dieser eigenartigen Gebilde liegt wohl darin: Durch die Verarmung an Metall in der Nähe solcher Kathodenstellen, die infolge ihrer exponierten Lage eine größere Stromlinienzahl erhalten, bilden sich Flüssigkeitskanäle mit anderer Leitfähigkeit. Aus den HÜBLschen Versuchen geht nun hervor (und dies gilt nicht nur für Kupfer, sondern auch für andere Metalle), daß die Metallfällung an solchen Stellen, welche metallärmer sind, eine andere Struktur des Niederschlages erhält. Die sich zuerst bildende kleine Knospe findet in der axialen Richtung ihres Wachstums wenig Metallsalz. Daher bekommt sie nur von den Seiten her Strom und wächst zentrisch an, bis sich die Lösungsschicht vorn wieder mit Metall ergänzt hat. Nun tritt wieder die exponierte Lage in den Vordergrund, die kleine Elektrodenentfernung kommt abermals zur Geltung, die Knospe bekommt wieder einen Zuwachs in axialer Richtung. So wechseln die Verdünnungen in zentrischer und axialer Richtung ab und umgekehrt das Wachstum des Knospengebildes. Bei bewegtem Elektrolyten muß dieses Balancieren begreiflicherweise weniger fühlbar werden. Wir finden dann die Knospen mehr gerundet, während sie bei ruhigem Bade spießig ausfallen.

Es ist nicht zu leugnen, daß die elektrolytischen Metallfällungen eine gewisse Ähnlichkeit mit der Kristallisation von Salzen haben. Der Übergang vom flüssigen Zustand in den festen erfolgt stets unter Bildung von Kristallen, und da die Kristalle, bevor sie sich aus einer Salzlösung abscheiden, um so schöner und größer ausgebildet sind, je langsamer sie sich bilden, ist der Vergleich der Kristallbildung mit der Natur der elektrolytischen Metallfällung in diesem Punkt sehr berechtigt. Man kann deutlich ein kristallinisches Gefüge der Niederschläge beobachten, wenn mit kleiner Kathodenstromdichte gearbeitet wird. Unter dem Mikroskop sind die Bruchstellen um so feinkörniger, je höher die angewandte Stromdichte, also je plötzlicher der Übergang vom Ionen- in den Metallzustand war.

Eine genauere Untersuchung der hierbei wirksamen Verhältnisse ist nicht nur von Interesse, sondern auch von größter praktischer Bedeutung, da es ja in der industriellen Praxis stets darauf ankommt, derartige verzweigte Bildungen zu vermeiden und vielmehr einen gleichmäßigen dichten Niederschlag zu erzielen. Die Faktoren, die man zu diesem Zwecke in geeigneter Weise regulieren muß, sind: Chemische Zusammensetzung, Konzentration und Temperatur der Lösung, Stromdichte und Zirkulation.

Was zunächst die chemische Zusammensetzung, den wichtigsten dieser Faktoren, anbelangt, so ist es ja bekannt, daß der Niederschlag eines Metalles verschiedenartig ausfällt. je nachdem es sich um die Lösung eines Nitrats, Sulfats, Chlorids oder anderen Salzes des betreffenden Metalles handelt. Auch kann man durch geeignete Zusätze häufig den Charakter des Niederschlages beeinflussen. So kann man z. B. durch Hinzufügung von Aluminiumsulfat zu Zinkbädern die Qualität des Zinkniederschlages ganz bedeutend verbessern. Eine ähnliche Wirkung läßt sich durch Hinzufügung einer ganz kleinen Menge Gelatine oder anderer organischer Substanzen zu galvanischen Bädern erreichen. Man möchte annehmen, daß

die Lösung selbst, entsprechend dem sich ausscheidenden Niederschlag, eine bestimmte physikalische Struktur besitzt, am ehesten wohl einen zellenartigen Bau. Auch scheint alles darauf hinzudeuten, daß die Viskosität und Oberflächenspannung der Lösung zu der Güte des Niederschlages in Beziehung steht. Eine interessante Beobachtung hat in dieser Richtung C. J. ZIMMERMANN[1]) gemacht. Er hat festgestellt, daß, je nachdem eine Zinksulfatlösung durch Auflösen von Kristallen von Zinksulfat in Wasser oder aber durch Auflösen von reinem Zink in verdünnter Schwefelsäure bei sonst gleichen Bedingungen hergestellt war, der Zinkniederschlag ganz erheblich verschieden ausfiel. Ähnliche Beobachtungen sind auch an Eisensulfatlösungen angestellt worden. Auch Kochen und darauffolgendes Abkühlen der Lösung auf Zimmertemperatur kann den Charakter des Niederschlages ganz bedeutend beeinflussen.

Die Wirkung der Konzentration, der Temperatur und der Stromdichte ist sorgfältiger untersucht worden als die der chemischen und physikalischen Natur der Lösung. Bei dem Niederschlagen von Metallen ist es nicht nur von Wichtigkeit, daß der Überzug fest und gleichförmig ist und daß die Metallteilchen untereinander gut zusammenhängen, auch zwischen diesen Teilchen und den zu überziehenden Metallflächen muß gute Adhäsion stattfinden. Zu diesem Zweck ist natürlich größte Sauberkeit der Oberflächen erforderlich; auch von der Natur der beiden Metalle hängt das gute Gelingen in gewissem Grade ab.

Der Umstand, daß gewisse Metallkombinationen zueinander größere Affinität besitzen als andere, wie sich dies bei der Darstellung von Metallegierungen zeigt, scheint sich auch in der größeren oder geringeren Adhäsion des Metallniederschlages an dem damit überzogenen Metall zu äußern. Vielfach begegnet man sogar der Ansicht, daß das feste Haften durch die Bildung einer wirklichen Metallegierung an der Grenzfläche der beiden Metalle bedingt wird, eine Ansicht, die durch mikroskopische Untersuchung gewisser Niederschläge bekräftigt wird. Jedoch glauben C. F. BURGESS und C. HAMBUECHEN[1]) [2]) nicht, daß man diese Legierungen als eine allgemeine Erscheinung ansehen dürfe. Einmal nämlich sind viele Fälle guten Festhaftens bekannt, wo eine solche Legierungsbildung sich nicht nachweisen läßt, und ferner werden manche Niederschläge mit der Zeit loser, während das Haften im Gegenteil immer fester werden müßte, wenn wirklich eine Legierung vorläge, die ja immer weiter fortschreiten müßte. Die Molekularattraktion zwischen Metall und Lösung kann auch durch Zufügung gewisser löslicher Substanzen erhöht werden. Wenn man z. B. Aluminium in eine Kupferchloridlösung taucht, so ist der so erhaltene Niederschlag von Kupfer sehr wenig festhaftend; nimmt man aber eine alkoholische Lösung derselben Kupferverbindung, so bekommt man einen sehr festen Überzug.

## 2. Die Herstellung von Trennungsschichten in der Galvanoplastik.

Als geeignete Trennschicht bei der Herstellung von Matrizen nach dem Bleiprägeverfahren haben wir bereits eine Lösung von Wachs in Petroläther erwähnt. An die Stelle dieses Lösungsmittels können natürlich auch Alkohol, Benzin, Trichloräthylen und andere flüchtige Lösungsmittel treten. In vielen Fällen genügt zur Erzielung einer Trennungsschicht ein Übergraphitieren, ein Kochen der Metallmatrize in Wasser oder ein hauchdünnes Versilbern, Vernickeln oder dergleichen mit nachfolgender Oxydierung, Jodierung oder Sulfurierung. Auch Harz- und Gummilösungen unter Verwendung flüchtiger Lösungs-

---

[1]) W. PFANHAUSER: Galvanoplastik (SV.) S. 74/5.

[2]) J. phys. Chem. 7 (1903) S. 409/15; nach Z. Elektrochem. 9 (1903) S. 908.

mittel werden benutzt. Für heiße Eisenplastikbäder empfiehlt SCHLÖTTER[1]) Lösungen solcher Wachs-, Harz- und Gummiarten, die einzeln oder im Gemisch einen Schmelzpunkt von über 70° haben. Eine andere wirksame Trennungsmethode wurde früher in Banknotendruckereien vielfach benutzt und wie folgt ausgeführt[2]):

„Man stellt sich eine konzentrierte Lösung von Kakaobutter in absolutem Alkohol her, indem man die beiden Substanzen auf dem Wasserbade unter Anwendung eines Rückflußkühlers erhitzt. Diese Lösung wird mit absolutem Alkohol im Verhältnis 1:10 verdünnt und über die gereinigte Originalplatte gegossen. Der Alkohol verdunstet und läßt eine hauchdünne Fettschicht auf der Platte zurück. Die so behandelte Platte wird jetzt mit geschlämmtem Graphit bestreut und mit einem Wattebäuschchen glänzend gerieben. Die Platte wird hierauf auf eine mit Wachs überzogene Bleiplatte gelegt, mit mehreren Kupfer- oder Messingstiften darauf befestigt und an den vier Seiten mit zirka 3 cm hohen Glas- oder Celluloidstreifen eingefaßt, die Einfassungsstreifen mit Wachs ebenfalls befestigt, so daß die Platte ringsum einen Stromlinienschirm erhält. Nun erfolgt der galvanische Niederschlag bis zu einer Stärke, welche ausreicht, um eine selbständige Metallmatrize abzugeben. Sollen von profilierten Originalen, wie z. B. Reliefs, Metallmatrizen angefertigt werden, so wird das Verfahren sinngemäß abgeändert."

In der Eisengalvanoplastik hat sich eine galvanische Zinnschicht als sehr gut für Trennzwecke erwiesen, wenn man sich für diesen Zweck nicht eines Arsen- oder Antimonüberzuges bedienen will. Bei der Herstellung von Nickelkupfergalvanos von Bleiprägungen wird zur Erzielung einer leichten Abtrennung der aufgetragenen Nickel-Kupfer-Schicht die Oberfläche mit einer Bichromatlösung übergossen, oder man bedient sich in diesem Falle mit Vorteil statt reiner Bleifolien solcher, die durch Aufwalzen eine hauchdünne Zinnschicht besitzen.

Die gebräuchlichste Trennungsschicht bei der Herstellung von Kupferplatten für graphische und andere Zwecke ist folgende:

Die Originalplatte wird mit Sodalösung oder Benzin und Kalk entfettet, hierauf mit einer Cyansilberkaliumlösung übergossen oder mit einer sogenannten Anreibeversilberung eingerieben und auf diese Weise schwach versilbert. Nun jodiert man das Silber durch Behandlung mit einer dünnen Jodlösung, welche man dadurch bereitet, daß man ein entsprechendes Quantum Wasser mit so viel alkoholischer Jodtinktur versetzt, bis die Lösung weingelb erscheint. Man läßt diese Lösung etwa 2 Minuten auf die versilberte Mutterplatte einwirken, setzt diese kurze Zeit dem Lichte aus, spült sie ab und kann sie nun dem galvanoplastischem Prozess zuführen. Diese belichtete Silberjodidschicht verhindert das Verwachsen der beiden Kupferschichten. Um die beiden Niederschläge voneinander zu trennen, werden die Ränder beschnitten oder eventuell abgefeilt, worauf man leicht die zwei Schichten voneinander lösen kann.

T. A. EDISON[3]) erzeugt eine geeignete Trennungsschicht durch Eintauchen in selenige Säure.

Eine andere Methode ist folgende:

Die Kupferhaut, welche als Negativ dienen soll, wird dekapiert und 5 Minuten lang in einem gewöhnlichen Nickelbad vernickelt. Nun wird eine Schwefelnickelschicht erzeugt durch Übergießen mit einer Lösung von 50 g/l Schwefelammonium. Man übergießt die vernickelte Schicht zwei- bis dreimal, spült dann ab und kann sofort die Positivschicht darauf erzeugen.

Ein weiterer Weg, um leicht abhebbare galvanoplastische Niederschläge, vornehmlich für Druckplatten geeignet, zu erzielen, der auch für erwärmte Bäder

[1]) DRP. 366316 vom 1. 12. 1917.
[2]) W. PFANHAUSER: Galvanoplastik (SV.) S. 11.
[3]) A.P. 1359972 vom 23. 11. 1920.

anwendbar ist, ist im DRP. 315711[1]) gezeigt worden. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Metallmatrizen mit wäßrigen Lösungen von Gelatine, Leim oder ähnlichen Stoffen, die durch Behandlung mit chemischen Reagenzien (Kaliumbichromat) oder Licht unlöslich für Wasser gemacht werden, überzogen oder einfach in solche eingetaucht werden. Der Überzug darf aber nur dünn sein, damit er dem Stromdurchgang keinen merklichen Widerstand entgegensetzt. Die so geschaffenen Trennungsschichten widerstehen auch Temperaturen, die höher sind als 50°.

Besondere Trennungsverfahren für die Nickel-Galvanoplastik sind in den nachfolgenden Patenten beschrieben:

C. E. STEINWEG: E.P. 13365 vom 1. 7. 1901, Verfahren zum Abtrennen von Matrizen und galvanisch niedergeschlagenen Metallen.

Gerhardi & Co., Lüdenscheid: DRP. 123056 vom 13. 12. 1900, Verfahren zur Herstellung leicht abhebbarer metallischer Formen für galvanoplastische Niederschläge.

Gerhardi & Co., Lüdenscheid: DRP. 126999 vom 17. 3. 1901.

Für die Nickel-Galvanoplastik erweisen sich die bekannten Verfahren, die Matrizen von den galvanoplastischen Niederschlägen abzutrennen, in vielen Fällen als wenig geeignet oder als unausführbar, besonders in allen solchen Fällen, wo profilierte Objekte aus Nickel hergestellt werden sollen.

Das bekannte und bereits erwähnte Verfahren, die Formen aus leichtflüssigem Metall herzustellen und nach Bildung des Niederschlages durch Schmelzen zu entfernen, bringt den großen Nachteil mit sich, daß stets eine Legierung des Formmetalles mit der metallisch reinen Niederschlagsfläche stattfindet. Bei der Anwendung von Kupfer oder geprägten Bleimatrizen ist dagegen nur die Möglichkeit gegeben, flache Objekte galvanoplastisch herzustellen. Solche Matrizen sind aber beispielsweise zur Herstellung von Hohlgefäßen mit Verzierungen, engen Öffnungen usw. nicht brauchbar.

Es haben sich deshalb auch zahlreiche Erfinder mit der Lösung des Problems der Erzielung leichter Ablösbarkeit galvanoplastischer Überzüge befaßt. So wurde eine Methode, mehrere konzentrische Überzüge nacheinander auf einem Dorn zu erzeugen, Elmores German and Austro-Hungarian Metal Company, London im Jahre 1891[2]) patentiert. Nach diesem Verfahren wird der Mantel an Ort und Stelle mit einem, das Festhaften verhindernden Stoffe, wie Fett, Sulfid und dergleichen, überzogen. Wenn sich der Niederschlag gebildet hat, wird der Isolierungsvorgang wiederholt. So kann man mehrere Schichten gleichen Profils übereinander herstellen und durch Zerschneiden oder Auftrennen Bleche, Bänder usw. erzeugen[3]).

Der Patentanspruch lautet:

Das Verfahren, mehrere konzentrische, zylindrische Metallüberzüge nacheinander auf einem Dorn auf elektrolytischem Wege herzustellen, darin bestehend, daß man die Oberfläche eines fertig gebildeten Überzuges im galvanischen Bade mit einem Sulfid, Fett oder anderem, das Anhaften eines neuen Überzuges hindernden Stoff überzieht und dann erst den nächstfolgenden Überzug durch galvanischen Niederschlag auf dem ersteren bildet.

Eine ganz besondere Methode, die Niederschläge von den Formen zu trennen, wurde im Jahre 1896 von A. NUSSBAUM vorgeschlagen[4]). Diese beruht darauf, daß das leichte und sichere Abheben der Niederschläge von den besonders hergerich-

---

[1]) Vom 1. 12. 1917; M. SCHLÖTTER.
[2]) DRP. 64420 vom 7. 7. 1891.
[3]) Vgl. auch C. F. BURGESS: Z. Elektrochem. 5 (1898/9) S. 333/4.
[4]) DRP. 91146 vom 28. 5. 1896.

teten Modellen dadurch erreicht wird, daß eine Druckflüssigkeit einen ventilartig beweglich angebrachten Teil der Oberfläche samt dem darüber befindlichen Niederschlag emporhebt und so zwischen Niederschlag und Modell gelangt.

Der elektrolytische Niederschlag wird an einer offenen Stelle des Modelles mittels eines Bolzens stutzenartig verlängert, um nach Herausnahme des Bolzens das Druckrohr in den gebildeten Stutzen einführen zu können. Die zur praktischen Ausführung des Verfahrens erforderlichen Apparate sind in den Abb. 640–643 veranschaulicht.

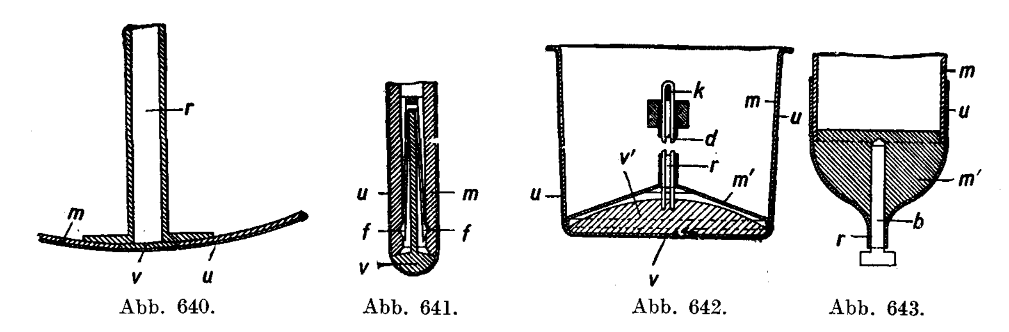



Abb. 640. Abb. 641. Abb. 642. Abb. 643.

Das mit Ventil *v* versehene und gegen das Anhaften des Niederschlages präparierte Modell *m* wird in bekannter Weise elektrolytisch mit dem Überzug *u* versehen. Alsdann pumpt man durch das hohl ausgebildete Modell durch ein besonderes Druckrohr *r* die Druckflüssigkeit ein, welche das Ventil *v* von der Metalloberfläche abhebt. Das Einpumpen der Druckflüssigkeit muß anfangs langsam geschehen, um dieser Zeit zu lassen, zwischen Niederschlag und Modelloberfläche einzudringen und dadurch die Druckfläche zu vergrößern; andernfalls platzt der Niederschlag beim Ventil. Ein leichtes Krachen kündigt die vollendete Ablösung des Niederschlages an; bei größeren Gegenständen hört man mehrere solche Töne, welche die Ablösung der einzelnen Teile kennzeichnen. Nach einigen weiteren Pumpenstößen erfolgt dann das Abschieben des Niederschlages vom Modell.

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Ablösen elektrolytischer Niederschläge durch Einpressen von Druckflüssigkeiten zwischen Niederschlag und Metalloberfläche.

2. Eine Ausführungsform des unter 1 beanspruchten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß die Druckflüssigkeit einen ventilartig, beweglich angeordneten Teil der Oberfläche samt dem daran befindlichen Niederschlag emporhebt und dadurch zwischen Niederschlag und Modell gelangt, wobei zur Zuführung der Druckflüssigkeit entweder das hohl ausgebildete Modell selbst *m* oder ein besonders gegen den Modellkörper abgedichtetes Druckrohr *r* dienen kann.

3. Eine zweite Ausführungsform des unter 1 beanspruchten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß der elektrolytische Niederschlag an einer offenen Stelle des Modelles mittels eines Bolzens *b* stutzenartig verlängert wird zum Zweck, nach Herausnahme des Bolzens das Druckrohr in den gebildeten Stutzen einführen zu können.

Ähnlich wie Nussbaum durch Pressung den Niederschlag abhebt, verfährt The Electro-Metallurgical Company Ltd., London[1]), doch läßt diese die Formen zusammenziehen, wobei sich der Überzug loslöst. Die Formen bestehen aus dünnen Metallstreifen, welche in mehreren Windungen übereinandergerollt sind. Das Ablösen geschieht dann in der Weise, daß man das Rollenband, eventuell unter Zuhilfenahme einer im Innern angebrachten Rippe, die mit einem geeigneten Werkzeug erfaßt wird, zusammenzieht, d. h. den Durchmesser durch sukzessives Ein-

[1]) DRP. 89780 vom 24. 5. 1896.

rollen verkleinert, wobei sich der Niederschlag von selbst loslöst, selbst wenn lange Rohre herzustellen sind.

Infolge der Elastizität nimmt die Form nach Entfernung des Niederschlages ihre ursprüngliche Gestalt und Größe wieder an. Der Patentanspruch lautet:

Kathode zur Aufnahme fester Niederschläge, dadurch gekennzeichnet, daß sie spiralförmig und elastisch angeordnet ist, so daß sie zur Ablösung des Niederschlages enger zusammengerollt werden kann, worauf sie, vermöge ihrer Elastizität, ihre ursprüngliche Gestalt wieder annimmt.

Bei der Herstellung der Rohre auf elektrolytischem Wege handelt es sich nach Elmores German and Austro-Hungarian Metal Company, London[1]) darum, diese in bequemer Weise von den Dornrohren abzulösen, und zwar mit Hilfe des nachstehenden Verfahrens:

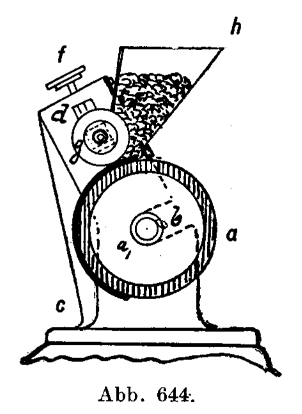
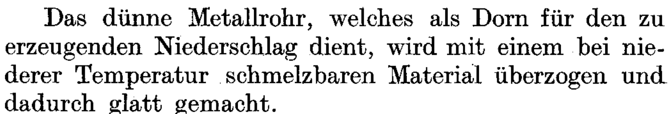


Abb. 644.


Das dünne Metallrohr, welches als Dorn für den zu erzeugenden Niederschlag dient, wird mit einem bei niederer Temperatur schmelzbaren Material überzogen und dadurch glatt gemacht.

Der Dorn $a$ in Abb. 644 wird mit seinem Zapfen $a_1$ in die oben offenen Lager $b$ eines Gestelles $c$ gelegt. In Ansätzen des Gestelles befinden sich Schlitze $d$, welche zwei durch Spindeln $f$ verstellbare Lager $e$ führen. In letzteren ruhen die Zapfen einer zum Dorne parallel gelagerten Walze $g$. Diese Walze $g$ kann durch die Spindel $f$ derart verstellt werden, daß sie mit dem zu präparierenden Dorne $a$ eine keilförmige Rinne bildet, in welche durch ein trichterförmiges Gefäß $h$ die Masse gelegt wird, die den Überzug bilden soll. Die Zapfen $a_1$ des Dornes $a$ sind hohl und dienen zum Ein- bzw. Durchleiten von kaltem Wasser, durch die Walze $g$ hingegen wird entweder heiße Luft oder Dampf durchgeleitet, wodurch man bezweckt, den Dorn $a$ zu kühlen und die Walze $g$ zu erwärmen. Die Belegmasse, die aus dem Fülltrichter kommt, schmilzt daher durch die Wärme der Walze $g$ und erstarrt auf dem kalten Dorne $a$. Die Dicke der aufzutragenden Schicht wird durch den Achsenabstand des Dornes von der Walze geregelt. Als Überzug dienen entweder leicht schmelzbare Metallegierungen oder Wachsarten. In letzterem Falle, wenn nichtleitende Substanzen auf den Dorn aufgebracht werden, ist es nötig, den Überzug an zahlreichen Stellen bis zum Metall des Dornes zu durchstechen oder aber, um das Durchstechen zu ersparen, das Überzugsmaterial vorher mit in Wasser leicht löslichen Salzen zu versehen, die sich beim Auslaugen des überzogenen Rohres vor dem Einbringen in das elektrolytische Bad lösen und dadurch die gewünschten Kanäle herstellen. Das Überzugsmaterial kann auch mit Graphit vermischt werden.

Ist das elektrolytisch herzustellende Rohr am Dorn niedergeschlagen, dann erfolgt die Erwärmung des Rohres, wodurch beispielsweise warmes Wasser an die Dornwandung kommt und das Überzugsmaterial zum Schmelzen bringt. Die Metallhülle kann dann leicht vom Dorn abgehoben werden.

Patentansprüche:

1. Verfahren, das Abziehen elektrolytisch erzeugter Röhren von dem rohrförmigen Dorne dadurch zu erleichtern, daß letzterer, z. B. mit Hilfe einer umlaufenden Glättwalze, einen leicht schmelzbaren oder durch die Flüssigkeit auflösbaren glatten Überzug erhält, der, falls er die Elektrizität nicht zu leiten vermag, mit zahlreichen Löchern versehen oder mit einem leitenden oder im galvanischen Bade sich auflösenden Pulver durchsetzt wird, um eine leitende Verbindung zwischen dem Dorne und einer den nichtleitenden Überzug umgebenden leitenden Schicht, wie Graphit, herzustellen.

---

[1]) DRP. 63838 vom 12. 4. 1891.

2. Bei dem unter 1 gekennzeichneten Verfahren, für den Fall der Benutzung eines durch eine Flüssigkeit aufzulösenden Überzuges, die Verwendung eines mit zahlreichen Durchlochungen versehenen bis zur Fertigstellung des Rohres verschlossen zu haltenden rohrförmigen Dornes, zum Zwecke, das Auflösen dieses Überzuges in kurzer Zeit zu bewirken.

Als besonders vorteilhaft arbeitend ließen sich Elmores German and Austro-Hungarian Metal Company und P. E. PRESCHLIN ein Verfahren patentieren [1]), welches darin besteht, daß zunächst das Dornrohr mit kaltem Wasser gefüllt wird, um die aufgetragene Masse sofort zum Erstarren zu bringen. Das Rohr erhält zunächst einen Anstrich mit Asphaltlack, wodurch ein gutes Anhaften der Masse erreicht wird. Diese besteht aus:

| | |
|---|---|
| Paraffin . . . . . . . . . . . . . . . . . | 75 Tl. |
| Pech . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 25 Tl. |

Die Masse schmilzt bei 63°. Sie wird entweder auf den Dorn aufgegossen, oder man läßt den gekühlten Dorn rotierend in die geschmolzene Masse eintauchen. Nachdem die Masse erstarrt ist, wird der Überzug unter Zuhilfenahme eines starken Wasserstrahles abgedreht. Es lassen sich auf diese Weise nicht bloß zylindrische Rohre, sondern alle Rotationskörper, auch Schraubenflächen, herstellen. Das Verfahren ist durch folgenden Anspruch gekennzeichnet:

Bei dem durch das Patent 63838 geschützten Verfahren, die Aufbringung eines leicht schmelzbaren Mantels auf den Dorn in der Weise, daß letzterer mit Asphaltlack bestrichen wird und dann unter gleichzeitiger Kühlung seines Innern einen Überzug, bestehend aus einer Mischung von Wachs und Pech, erhält.

Von neueren Patenten seien hier noch erwähnt:

DRP. 582910 vom 28. 7. 1931 von E. KELSEN, Wien, betreffend Verfahren zur Herstellung leicht ablösbarer galvanischer Niederschläge, dessen Patentanspruch 1 wie folgt lautet:

Verfahren zur Herstellung von Trennungsschichten zur Erleichterung der Ablösung von elektrolytisch niedergeschlagenem Eisen und anderen galvanischen Niederschlägen von der Kathode, dadurch gekennzeichnet, daß eine Hydroxyde (Oxyde) der metallischen Elemente der sechsten Gruppe des periodischen Systems, insbesondere des Wolframs oder Molybdäns oder beider, enthaltende Zwischenschicht auf der Kathode elektrolytisch niedergeschlagen wird.

DRP. 597546 [2]), „Verfahren zur Erzielung leicht ablösbarer Kupferniederschläge", dessen Patentanspruch wie folgt lautet:

Verfahren zur Erzielung leicht ablösbarer elektrolytischer Kupferniederschläge durch Vorbehandlung der Mutterbleche, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Mutterbleche eine dünne Schicht eines oder mehrerer ungesättigte organische Verbindungen enthaltender Nichtleiter aufbringt, die eine so hohe Dielektrizitätskonstante besitzen, daß sich auf den Mutterblechen zunächst räumlich voneinander getrennte Kupferkristalle bilden, und gleichzeitig eine derartige Benetzungsfähigkeit aufweisen, daß die Kupferkristalle im weiteren Verlauf ihrer Abscheidung zu einer nur locker zusammenhängenden, brüchigen Schicht zusammenwachsen.

Als Beispiel ist angegeben, daß eine solche Schicht vorzugsweise aus Asphalt besteht, die durch Eintauchen der Bleche in eine Lösung oder Emulsion von Asphalt bei geeigneter Temperatur erzeugt wird.

A.P. 1924410 vom 29. 8. 1933 von Ch. E. MARKER, Detroit.

Bei diesem Patent wird eine Trennschicht durch Tauchen in Chromsäure vorzugsweise zum Abtrennen von Eisen, Nickel, Kupfer, Messing oder anderen Metallüberzügen erzeugt.

---

[1]) DRP. 72195 vom 6. 4. 1893.

[2]) Vom 16. 9. 1930; Copper Desoxidation Corp., New York.

Weitere Unterlagen über geeignete Trennungsschichten finden sich in den Aufsätzen von R. JUSTH[1]) und E. A. OLLARD[2]).

## 2. Fertigstellungsarbeiten.

### 1. Allgemeines.

Die mit dem galvanoplastischen Niederschlag versehenen Matrizen werden zunächst gründlich in Wasser gespült, und das lose anhaftende lockere Kupfer, das sich in Form kleiner Körner oder „Bäume" gebildet hat, entfernt und für sich gesammelt. Das gleiche gilt auch für die Matrizenhaken und die zum Einhängen benutzten Bleitafeln, die sofort gereinigt, soweit erforderlich mit Isolierlack oder Wachs überzogen und für neue Benutzung bereitgehalten werden. Das Abheben oder Absprengen der galvanoplastischen Niederschläge wird je nach der Art des Niederschlages in besonderer Weise vorgenommen. Die geringsten Schwierigkeiten bieten in dieser Beziehung die Wachsformen, bei denen, besonders bei kleinen Oberflächen, eine leichte Trennung der Metallschicht durch Zwischenschieben eines keilförmigen Horn- oder Holzspatels erreicht wird. Meist genügt es, den Niederschlag an einer Ecke mit dem Fingernagel hochzuheben und ihn rückseitig mit heißem Wasser zu übergießen. Bei größeren Niederschlägen ist dies nicht angängig, weil man hierbei leicht Gefahr laufen würde, den an und für sich meist weichen und dünnen Niederschlag einzureißen oder bei tieferen Stellen, wie z. B. bei Schriftsätzen, wo der Niederschlag fester hält, zu knicken. In diesen Fällen gießt man entweder heißes Wasser auf die Rückseite des Kupferniederschlages oder bläst Dampf darauf, wodurch das darunterliegende Wachs schmilzt und man die Kupferhaut ohne weiteres wegheben kann. In graphischen Betrieben bedient man sich der auf Seite 1176 abgebildeten Wachsschmelztische[3]). Die Platten dieser Tische werden mit Dampf geheizt und die Wachsmatrize samt Kupferhaut daraufgelegt. Das Wachs schmilzt und die von Wachs befreite Kupferhaut bleibt plan auf dem Tische liegen; das durch die seitlichen Vertiefungen des Tisches abfließende Wachs wird in dem Wachsschmelzkessel gesammelt.

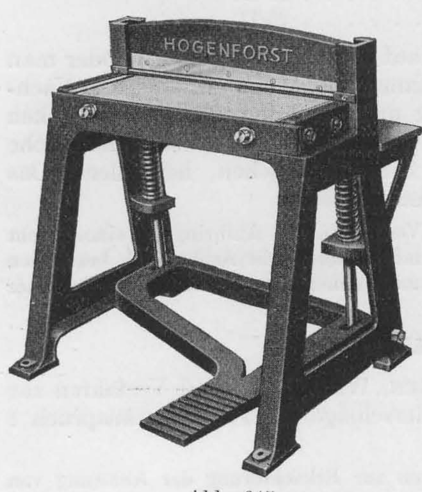


Abb. 645.

Bei Bleimatrizen müssen zunächst die Ränder auf allen vier Seiten beschnitten werden, wofür in der Praxis Metallplattenscheren (Abb. 645[3])) benutzt werden, die auch zum Beschneiden von stärkeren Zink-, Kupfer- oder Messingtafeln bzw. Metallmatrizen bis 2,5 mm Stärke dienen können.

Der Schnitt wird durch einen Fußtritt bewerkstelligt, wobei das an einem kräftigen Messinghalter befestigte Obermesser an dem am Tisch montierten Untermesser vorbeigleitet. Bei geeigneter Trennschicht läßt sich nach dem Abschneiden der Ränder die Bleimatrize in diagonaler Richtung von Ecke zu Ecke leicht ab-

[1]) Oberflächentechn. 9 (1932) S. 57/9.
[2]) Metal Ind., Lond. 47 (1935) S. 519/21.
[3]) Hersteller: A. Hogenforst, Leipzig.

rollen. In schwierigen Fällen, z. B. bei Prägungen von unterätzten Klischees, tiefen Schriften und dergleichen, kann man das Abheben durch vorheriges Erhitzen erleichtern oder sich eines sogenannten Absprengbades bedienen, das aus geschmolzenem Blei oder besser aus einer Legierung von

| | |
|---|---|
| Zinn | 63 Tl. |
| Blei | 37 Tl. |
| Cadmium | 10 Tl. |

besteht. Man legt die mit Kupfer überzogene Bleimatrize auf die Oberfläche des geschmolzenen Metalles und kann im geeigneten Augenblick die sich ablösende Kupferhaut rasch von der Bleihaut trennen. Letztere Methode, die Metallmatrize und den Niederschlag auf einer leicht schmelzbaren Legierung schwimmen zu lassen, stammt von E. ALBERT, dem es auf diese Weise gelang, infolge der ungleichen Ausdehnung der Metalle die vom Niederschlag befreite Bleimatrize noch viermal zur Herstellung neuer Galvanos zu verwenden, ohne daß die letzten Galvanos gegenüber den zuerst erhaltenen eine Qualitätsverminderung irgendwelcher Art gezeigt hätten[1]).

Handelt es sich darum, galvanoplastisch hergestellte Schichten von einem Metallnegativ zu trennen, so muß man zunächst die Ränder der vorliegenden Platte soweit abfeilen oder beschneiden, bis beide Metallschichten deutlich sichtbar werden. Alsdann sucht man vorsichtig durch Zwischenschieben kleiner Hartholzkeile eine allmähliche Trennung beider Metallschichten zu erreichen. Die Trennung geht um so leichter vor sich, je wirksamer die Trennungsschicht ist. Bei heißen Galvanoplastikbädern muß man auf die Legierungsbildung Rücksicht nehmen, die zuweilen zu einem außerordentlich innigen Verwachsen der beiden Metalle führt, so daß eine Trennung ohne Deformation manchmal unmöglich ist.

### 2. Das Reinigen der Niederschläge.

Werden starke Niederschläge aus Kupfer von einem Metallnegativ erzeugt, so genügt, abgesehen von einem Abfeilen der Ränder, für die Reinigung der Bildseite meist eine Bearbeitung mit einer weichen Drahtbürste, evtl. unter Zuhilfenahme einer Cyankaliumlösung. Das gleiche gilt auch für die Bearbeitung von Nickelgalvanos, bei denen man meistens ein Polieren an der Schwabbelscheibe mittels Wiener Kalk oder einer geeigneten Polierkomposition vornimmt, sofern eine glänzend polierte Bildseite erforderlich ist.

Liegen jedoch Galvanos vor, die nachträglich hintergossen werden müssen, so muß die Oberfläche von anhaftendem Wachs und Graphit gereinigt werden. Es werden zu diesem Zwecke die Kupferhäute mit heißem Wasser behandelt, um das Wachs vollends wegzuschaffen, dann wird mit einer Borstenbürste, feinem Bimssteinpulver und schwacher Sodalösung oder Salzsäure geputzt und getrocknet. Das Galvano muß hierauf auf der Druckseite kupferrein aussehen.

### 3. Das Hintergießen der Galvanos.

Das Hintergießen hat den Zweck, sämtliche Unebenheiten des Kupferniederschlages auf der Rückseite mit Metall auszufüllen und dem Klischee eine gewisse Metallstärke zu geben. Vorher muß nachgeprüft werden, ob sich nicht irgendwelche Unreinheiten auf der Bildseite angesetzt haben, die mit dem Flachstichel entfernt werden müssen. Man stäubt alsdann die Bildseite mit Federweiß ein zu dem Zwecke, bei poröser Oberfläche der Kupferhaut eine Legierung mit evtl. durchtretendem

[1]) E. ALBERT: Zur Theorie und Praxis der Metallmatrize. München und Berlin 1905. Albert-Compagnie, München.

Hintergießmetall zu verhindern. Derartige poröse Stellen dürfen natürlich höchstens im „Fleisch" vorhanden sein, da sie an anderen Stellen das Galvano unbrauchbar machen würden. Das Hintergießen selbst erfolgt nach zwei Methoden, dem freien Hintergießen und dem Hintergießen mit Druck. In beiden Fällen wird das Galvano zuerst beschnitten, um die knospigen Ränder zu beseitigen. Nun wird das Kupfer verzinnt, weil das Hintergießmetall (zumeist eine Bleilegierung) auf dem Kupfer nicht haften würde. Man bestreicht zu diesem Zwecke die Kupferhaut mit Lötwasser, evtl. bördelt man die Ränder schachtelartig nach aufwärts und legt das Galvano auf die Hintergießpfanne (Abb. 646)[1]), die Bildfläche nach unten gekehrt.

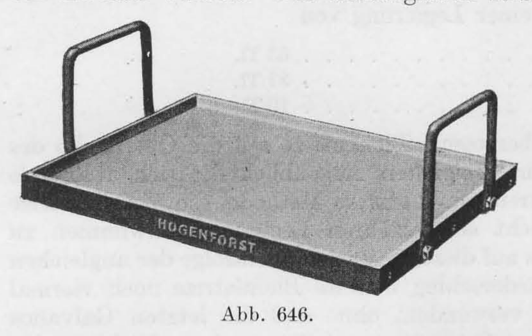


Abb. 646.

Diese Hintergießpfannen, auch Schwimmrahmen genannt, bestehen aus einer mit justierter Innenfläche versehenen Eisenplatte, die an allen Seiten von einer überstehenden Profilleiste umgeben ist, zweckmäßig mit umlegbaren Griffen (Abbildung 647), damit man nicht nur das freie Hintergießen, sondern auch das Hintergießen unter Druck vornehmen kann. In letzterem Falle wird auf das hintergossene Galvano mit der Schlagradpresse ein kurzer kräftiger Druck ausgeübt, und zwar am besten in dem Augenblick, wenn das Metall an der Oberfläche gerade erstarrt. Dieses Hintergießen mit Druck hat besondere Vorteile bei der Herstellung von Galvanos für Drei- und Vierfarbendruck, da hierdurch das nachträgliche Richten auf ein Minimum beschränkt wird und vor allem eine wesentliche Zeitersparnis damit verbunden ist. Am besten bedient man sich zum Hintergießen der im Handel befindlichen automatischen Hintergießmaschinen, die für Flach- und Rundgalvanos geliefert werden. Zum Hintergießen selbst wird das Galvano vorgewärmt, am besten gleich auf dem in einem geeigneten Schmelzherd (Abb. 648[1])) befindlichen heißen Hintergießmetall.

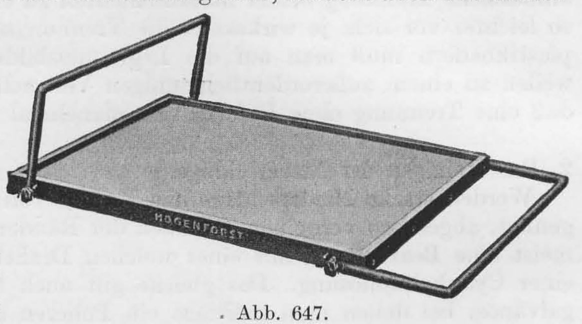


Abb. 647.

Man bringt den Eisenrahmen mit der Kupferhaut auf das geschmolzene Metall und läßt die Pfanne so lange auf dem Metall schwimmen, bis das Galvano die Temperatur des Hintergießmetalles angenommen hat. Nun verzinnt man die Kupferhaut nach dem Bestreichen mit Lötwasser durch Aufbringen von Lötzinn in Form eines feinen Pulvers, oder besser dadurch, daß man 0,1 mm dicke Stanniolblätter auflegt.

Außer gewöhnlichem Zinn hat sich eine Legierung von

| | |
|---|---|
| Zinn . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 15 Tl. |
| Wismut . . . . . . . . . . . . . . . . | 6 Tl. |
| Blei . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 15 Tl. |

[1]) Hersteller: A. Hogenforst, Leipzig.

sehr gut bewährt. Auf der heißen Kupferhaut schmilzt das Zinn sofort, und die verbindende Schicht zwischen Kupfer und Blei ist auf diese Weise hergestellt. Man achtet darauf, daß das Zinn tatsächlich auf der ganzen Fläche gleichmäßig verteilt ist, damit keine unverzinnten Stellen bleiben, welche sich beim fertigen Klischee störend bemerkbar machen würden. Solche unverzinnten Stellen verursachen nämlich beim Hintergießen die Bildung von Hohlräumen oder Blasen, und die Kupferhaut fällt dort ein, wenn das Klischee dem Druck ausgesetzt wird.

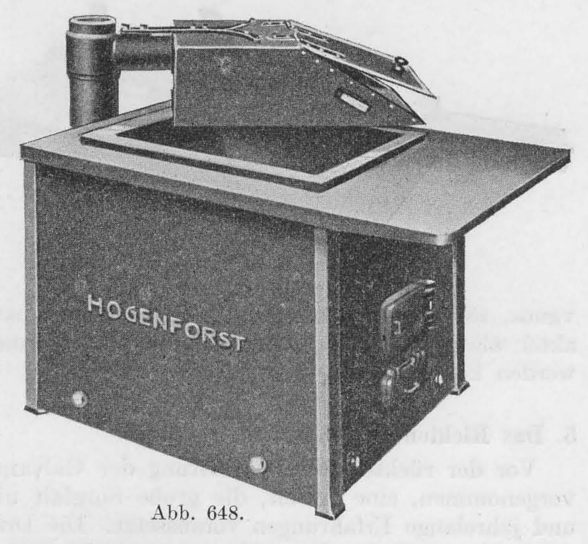
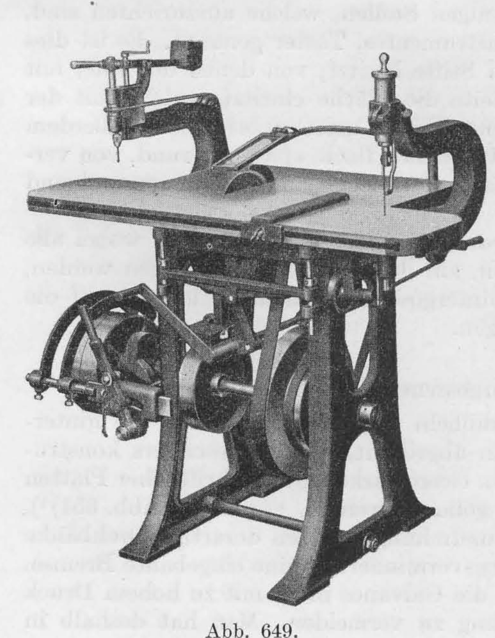


Abb. 648.

Es ist dafür zu sorgen, daß das Hintergießmetall nicht überhitzt wird, da hierbei das Zinn verbrennt und die Legierung zu spröde wird. Ist der Zinngehalt zu weit zurückgegangen, so wird das Hintergießmetall zu zähflüssig und gibt keine einwandfreie Bindung mit dem Kupferniederschlag. Hieraus geht hervor, wie wichtig es ist, die Zusammensetzung und die Temperatur des Hintergießmetalles zu überwachen. Moderne Metallschmelzkästen werden deshalb mit eingebautem Federthermometer oder automatischer Temperaturregelung versehen. Meist wird 8–10 mm stark hintergossen, um nach dem Abdecken cicerostarke Galvanos zu erhalten. Man kann auch das Verzinnen auf galvanischem Wege vornehmen, wodurch eine gewisse Ersparnis an Zinn erreicht wird, ein Verfahren nach einem erloschenen Patent von SCHLÖTTER[1]), das sich allerdings nur vereinzelt in der Praxis einführen konnte.


Abb. 649.

Das Hintergießmetall hat im allgemeinen bei flachen Galvanos eine Temperatur von etwa 300°, bei Rundgalvanos von etwa 330–350°, während automatische Gießmaschinen mit Temperaturen von 350–400° arbeiten.

### 4. Das Beschneiden der hintergossenen Galvanos.

Nach dem Erkalten werden die Galvanos rechtwinklig auf der Kreissäge beschnitten und mit einem sogenannten Bestoßzeug an den Rändern nachgearbeitet bzw. facettiert. Meist benutzt man für

[1]) DRP. 301082 vom 17. 2. 1917.

den ersten Zweck Kreissägen, die vielfach mit Schnellbohrmaschinen und Decoupiersäge kombiniert sind (Abb. 649[1])).

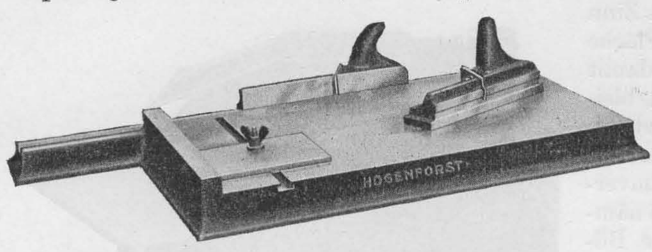



Abb. 650.

Die ferner notwendigen Bestoßzeuge sind Metallhobel, mit denen von Hand nicht nur die Ränder der Galvanos bestoßen, sondern auch facettiert werden (Abb. 650[1])).

An ihrer Stelle werden vielfach auch Fräsmaschinen benutzt, mit denen Holzunterlagen für Galvanos, schrifthoch hintergossene Druckstöcke usw. wesentlich schneller und exakter als von Hand rechtwinklig bestoßen und gegebenenfalls auch facettiert werden können.

**5. Das Richten der Galvanos.**

Vor der rückseitigen Bearbeitung der Galvanos wird das sogenannte Richten vorgenommen, eine Arbeit, die große Sorgfalt und Fingerspitzengefühl erfordert und jahrelange Erfahrungen voraussetzt. Die Druckfläche muß vollkommen plan sein. Man prüft dieselbe, indem man ein Metallineal in verschiedenen Richtungen auf die Bildseite auflegt und gegen das Licht haltend prüft, ob irgendwo ein Spalt sichtbar ist als Zeichen, daß dort eine Unebenheit vorhanden ist. Solche unebenen Stellen werden auf einem Lithographiestein oder einer Richtplatte ausgerichtet, indem mit einem Klopfholz und Holzhammer die eingefallenen Stellen emporgetrieben werden. Zum Anzeichnen derjenigen Stellen, welche auszurichten sind, bedient sich der Galvanoplastiker eines Instrumentes, Taster genannt. Es ist dies ein gebogener Metallstreifen, welcher zwei Stifte besitzt, von denen der eine, mit scharfer Spitze, auf der hintergossenen Seite die Fläche einritzt, welche mit der oberen stumpferen Spitze auf der eingefallenen Fläche umschrieben wird. Außerdem werden zum Richten noch benötigt ein Satz Stichel, flach, spitz und rund, von verschiedener Breite und Größe, ein Polierstahl, sowie sogenannter Poliergummi und Schmirgelpapier feinster Körnung.

Nachdem damit alle erforderlichen Änderungen vorgenommen sind, wobei alle Fehler, die sich auf der Bildseite befanden, auf die Rückseite übertragen werden, folgt das Abdrehen bzw. Abhobeln der hintergossenen Galvanos, um sie auf die erforderliche gleichmäßige Stärke zu bringen.

**6. Das Bearbeiten der Rückseite der hintergossenen Galvanos.**

Nach dem Bestoßen der Kanten, Vorhobeln und Richten werden die hintergossenen Galvanos auf der Rückseite plan abgedreht, was an besonders konstruierten Drehbänken, die meist zum Abdrehen cicerostarker sowie schrifthoher Platten mit leicht auswechselbaren Spannbacken geliefert werden, geschieht (Abb. 651)[1]).

Zur Regulierung der planen Scheibenumdrehung besitzen derartige Drehbänke Stufenscheiben und zur raschen Umdrehungsverminderung eine eingebaute Bremse. Beim Abdrehen ist darauf zu achten, daß die Galvanos nicht mit zu hohem Druck eingespannt werden, um eine Durchbiegung zu vermeiden. Man hat deshalb in

[1]) Hersteller: A. Hogenforst, Leipzig.

modernen Betrieben die Drehbank meistens durch die Schnellhobelmaschine (Abbildung 652[1])) ersetzt, weil es hier nicht erforderlich ist, die Galvanos einzuspannen. Dieselben werden vielmehr an den vorhandenen Anschlagswinkeln angelegt und vermittels unter Federdruck stehender Walzen oder Kugeln festgehalten. Hintergossene Galvanos im Berliner Format lassen sich z. B. mit derartigen Schnellhobelmaschinen mit normalem Vorschub in 1–$1^{1}/_{2}$ Minute bequem auf die gewünschte Höhe bringen. Sie besitzen meist auch eine Feinschlichtvorrichtung, die in Verbindung mit dem Kugeldruckplattenhalter eine völlig riefenlose Rückseite geben und dem so bearbeiteten Werkzeug ein poliertes Aussehen verleihen.

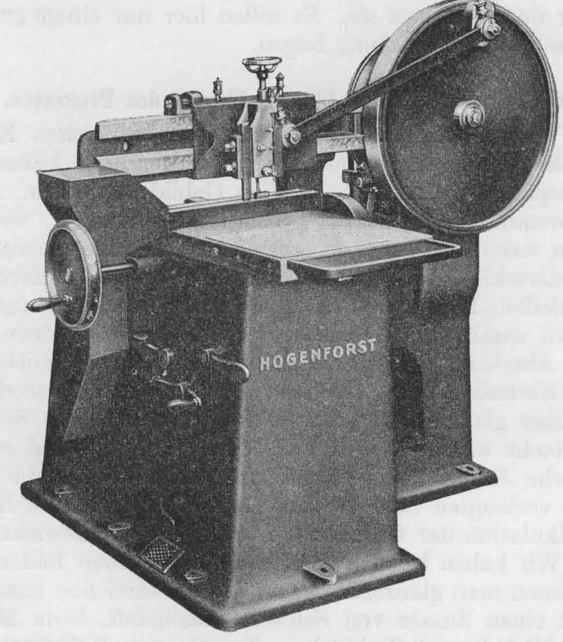



Abb. 651. Abb. 652.

**7. Glänzen und Glätten galvanoplastischer Niederschläge.**

Wenn der galvanoplastische Niederschlag von der Form abgetrennt ist, so haftet auf seiner Oberfläche noch Wachs, Graphit, Metallstaub, Reste der Trennschicht oder auch Reste von leicht schmelzbarem Formmetall. Die Oberfläche ist also noch unfertig und bedarf einer gründlichen Reinigung. Zu diesem Zwecke bedient man sich entweder einer rotierenden Drahtbürste unter Zuhilfenahme einer Kratzmaschine oder eines Kratzmotors, an dem das sogenannte Kratzen meist unter Zutropfen einer saponinhaltigen Lösung vorgenommen wird, oder einer Schwabbelscheibe mit geeigneter Poliermasse, falls eine hochglänzende Oberfläche verlangt wird. In manchen Fällen kann die Reinigung der Oberfläche auch durch Behandlung in einer Matt- oder Glanzbrenne vorgenommen werden. Wenn jedoch alle Feinheiten des Niederschlages erhalten bleiben müssen, z. B. bei feinrasterigen Galvanos für den Buchdruck oder dergleichen, bei Druckplatten für den Banknoten- und Briefmarkendruck usw., darf die Reinigung nicht mit derartig verhältnismäßig groben Mitteln erfolgen. Man bedient sich vielmehr in diesem Falle besonders feinpulvriger Mittel, wie Schlämmkreide oder feingeschlämmter Tonerde, und zwar, falls erforderlich, unter Mitverwendung von Benzin, Trichloräthylen, Cyankaliumlösung, verdünnter Schwefelsäure oder dergleichen.

[1]) Hersteller: A. Hogenforst, Leipzig.

In manchen Fällen kann man auch eine Glättung des elektrolytischen Metallniederschlages bereits während des Niederschlagsprozesses selbst durchführen. Man macht von dieser Methode besonders vorteilhaft Gebrauch bei der galvanoplastischen Herstellung von Tiefdruckwalzen, auf deren ausführliche Besprechung hier nur verwiesen sei. Es sollen hier nur einige grundsätzliche Erwägungen über diese Art der Glättung folgen.

**8. Glätten der Niederschläge während des Prozesses.**

Wir wissen bereits, daß die elektrolytischen Niederschläge, wenn sie einige Dicke erreichen, besonders bei Anwendung höherer Stromdichten, sehr leicht knospige oder dendritenförmige Gebilde ansetzen. Auch bei aller Vorsicht, trotz Anwendung von Diaphragmen oder Filtration, werden die Niederschläge rauh. Man war deshalb schon lange bemüht, diese körnigen Unebenheiten der dickeren Niederschläge zu vermeiden. Die spätere Entfernung dieser Rauheiten durch Schleifen, Feilen, Hobeln und ähnliche Bearbeitungsmethoden bedeuten einerseits einen namhaften Materialverlust, andererseits einen Mehraufwand an Energie für die Abscheidung der endlich herzustellenden Schicht und eine Mehrarbeit für die Nachbehandlung. Gelingt es aber, die Rückseite der galvanoplastischen Niederschläge glatt zu erhalten, selbst wenn z. B. die Schicht mehrere Millimeter dick gemacht wird, so entfällt solche Nacharbeit, und es ist tatsächlich nur die elektrische Energie zur Abscheidung aufzubringen, die sich im voraus zur Erzielung der verlangten Schichtdicke theoretisch ermitteln läßt, ein Umstand, der bei der Kalkulation der Gestehungskosten sehr ins Gewicht fällt.

Wir haben bei den einzelnen galvanischen Bädern gesehen, durch welche Maßnahmen man glänzende Niederschläge erreichen kann. So fanden wir beim Silberbad einen Zusatz von Schwefelkohlenstoff, beim Messingbad die arsenige Säure, bei Nickel- und Zinkbädern Zusätze von Kolloiden und anderen Stoffen, welche adsorptionsfähig sind bzw. das Wachstum der Kristalle beeinflussen. Zur Erzielung kleinkristalliner Gebilde kommen zwei Wege in Betracht: Man versucht, Bedingungen zu finden, unter denen es möglich ist, eine solche Anordnung der Mikrokristalle des Niederschlages zu erreichen, daß eine ihrer spiegelnden Flächen in der Ebene der Oberfläche des Gegenstandes liegt, oder versucht, die Größe des Kristallkorns derart zu beeinflussen, daß sie unterhalb der Größe der kleinsten Lichtwellenlänge (violett) liegt. Bei galvanoplastischen Kupferbädern und bei den warmen Bädern zur Erzielung dicker Niederschläge in kurzer Zeit, wie sie für galvanoplastische Prozesse verlangt werden, sind solche Zusätze noch wenig zur praktischen Anwendung gelangt. Dem experimentell arbeitenden Galvanotechniker steht demnach hier noch ein weites, äußerst dankbares Gebiet offen.

Meist beschränkt man sich darauf, die Auswüchse, die bei starken Niederschlagsschichten entstehen, durch mechanische Mittel zu verhindern. Bahnbrechend in dieser Hinsicht sind die Patente von Elmore, der das Glätten der Niederschlagsflächen durch mechanisch geführte Achate bewerkstelligt. Hier soll nur das Prinzip dieses Verfahrens erläutert werden:

Bekanntlich ist der galvanische Niederschlag ein im Sinne der Stromlinienbahnen gebildeter Belag, aus unendlich vielen mikroskopisch kleinen Metallkristallen bestehend. Die der Anodenfläche zugekehrten Spitzen der Metallkristalle geben besonders bei Anwendung größerer Stromdichten eine bevorzugte Stelle für die kathodische Metallabscheidung ab, d. h. diese Spitzen wachsen stärker als die tiefer liegenden Stellen, wodurch die Rauheit der Niederschläge erklärbar ist. Je weiter eine solche Kristallspitze hervorragt, desto rascher entwickelt sie sich, und wenn gar irgendein im Elektrolyten suspendiertes Festteilchen metallischer oder über-

haupt elektrisch leitender Substanz daran hängen bleibt, so ist die Gleichmäßigkeit der Niederschlagsdickeentwicklung auf das empfindlichste gestört. Wir können dann an solchen Stellen oft kompliziert verästelte Gebilde entstehen sehen. Wenn man aber durch genügenden Druck eines harten Steines, wie Achat, die Spitzen der einzelnen Kristalle breitdrückt, so können solche Auswüchse nie entstehen. Gleichzeitig wird dadurch das niedergeschlagene Metall gedichtet, so daß seine Härte um ein Beträchtliches steigt. Während z. B. Kupfer aus saurer Kupfersulfatlösung, normal abgeschieden, eine Skleroskophärte von 8 zeigt, besitzt das unter Zuhilfenahme solcher Achate geglättete und gehärtete Niederschlagskupfer eine Härte von 11–12[1]). Es ist klar, daß die Glättwirkung und die Härtung um so intensiver sind, je rascher die Momente der Druckäußerung an derselben Stelle aufeinanderfolgen bzw. je kleiner die Dickenzunahme ist, die zwischen zwei aufeinanderfolgenden Druckmomenten liegt. Es folgt daraus, daß die Glättung und Härtung um so intensiver sind, je größer der Auflagedruck des Achates, je größer die Umdrehungsgeschwindigkeit des zu glättenden Körpers und je kleiner die Stromdichte an der Kathode ist. Je höher man also die Stromdichte wählt, um so rascher muß man die Formen mit dem galvanoplastischen Niederschlag rotieren lassen, wenn man nicht den Auflagedruck in entsprechendem Verhältnis erhöhen kann.

Weitere Ausführungen hierüber befinden sich in dem Kapitel „Herstellung nahtloser Kupferrohre und Walzen“.

Für flache Formen, die keine Rotation zulassen, läßt sich das Kugel-Glättverfahren, wie es in dem genannten Kapitel beschrieben wird, in modifizierter Form anwenden, und zwar so, daß mittels einer Baggereinrichtung die Kugeln vom Boden der Wanne aufgeschöpft und durch einen Falltrichter oder über eine Gleitebene aus entsprechender Höhe auf die Niederschlagsfläche geführt werden und durch die Fallbewegung den glättenden Druck auf den Niederschlag ausüben.

Das Abschleifen und Polieren der Niederschläge nach ihrer Fertigstellung durch Schleifscheiben geschieht in der oben beschriebenen Weise.

---

[1]) G. Elssner: Galvanotechnik (SV.) S. 402.

# C. Die galvanoplastischen Arbeitsmethoden.

## 1. Einrichtung der Anlage.

### I. Stromquellen.

**1. Betrieb mit Zellenapparaten.**

Wenn man auch normalerweise für die Erzeugung des erforderlichen Niederspannungsstromes für galvanoplastische Zwecke sich besonderer äußerer Stromquellen bedient, so findet man auch heute noch vereinzelt sogenannte Zellenapparate, die sich den für den galvanoplastischen Niederschlagsprozeß notwendigen Strom selbst erzeugen. Derartige Zellenapparate, die zuerst von JACOBI im Jahre 1839 benutzt wurden, sind in ihrer Anschaffung verhältnismäßig billig, eignen sich aber nur für kleine Betriebe und werden vorzugsweise dort benutzt, wo es sich darum handelt, mit sehr kleinen Stromdichten auf kleinen Flächen einen möglichst gleichmäßigen Kupferniederschlag zu erzeugen. Aus diesem Grunde finden die Zellenapparate vorzugsweise Anwendung, zur Erzeugung von Wasserzeichen, deren Beschreibung wir später noch bringen werden.

Zellenapparate sind eigentlich nichts anderes als ein großes DANIELL-Element, das während des Betriebes kurzgeschlossen ist. An Stelle der Kupferplatte des DANIELL-Elementes haben wir, solange auf den Matrizen kein Kupfer abgeschieden ist, den stromleitenden Graphit, also ungefähr die gleiche elektromotorische Kraft wie bei dem DANIELL-Element, nämlich rund 1 V. Geradeso wie sich beim DANIELL-Element an der Kupferelektrode aus der Kupfersulfatlösung metallisches Kupfer ausscheidet, schlägt sich im Zellenapparat auf die leitend gemachte Matrizenfläche das Kupfer nieder, wodurch der galvanoplastische Niederschlag entsteht.

Ein Zellenapparat, wie er in Abb. 653 abgebildet ist, wird folgendermaßen zusammengestellt: In die dazu bestimmte Wanne, entweder eine Steinzeug- oder mit Blei ausgekleidete Holzwanne, stellt man die porösen Zellen, welche die Zinkplatten aufzunehmen haben, in einer oder mehreren Reihen, je nachdem man das Bad mit Waren zu beschicken gedenkt. Die Zinkplatten und auch die porösen Zellen sollen so hoch sein, als die größte Matrize in die Lösung eintaucht. Kleinere poröse Zellen stellt man auf geeignete Unterlagen aus Glas, Porzellan und dergleichen oder einen Holzrost und senkt die vorher gut amalgamierten Zinkplatten ein, die, mit geeigneten Haken versehen, an eine über die Wanne gelegte Kupferstange angeschlossen werden. Hierauf gießt man verdünnte Schwefelsäure (1:15 bis 1:30) in die porösen Zellen und füllt die Wanne mit einer Kupfersulfatlösung der Zusammensetzung

| | |
|---|---|
| Kupfersulfat | 200 g/l |
| Schwefelsäure | 15 g/l. |

Die Wanne soll soweit gefüllt werden, daß die porösen Zellen etwa 5 cm aus dem Bade herausragen und der Flüssigkeitsspiegel in den Zellen etwa 1 cm höher steht als im Kupferbad.

Man verbindet sämtliche Warenstangen und, falls mehrere Reihen mit Zinkplatten vorhanden sind, sämtliche Stangen, an denen die Zinkplatten hängen, miteinander durch Kupferstangen auf beiden Seiten des Bades. Neben viereckigen sind auch runde Zellen, möglichst dünnwandig und porös, geeignet. Manche Praktiker verwenden als Erregerlösung für die Zinkplatten Lösungen von Salmiak oder Kochsalz, die aber keinen Vorteil bieten.

Sind die zu reproduzierenden Objekte rund und von größeren Abmessungen, so wird man die Zinkplatten in den Zellen in einer Entfernung von 10–15 cm rund

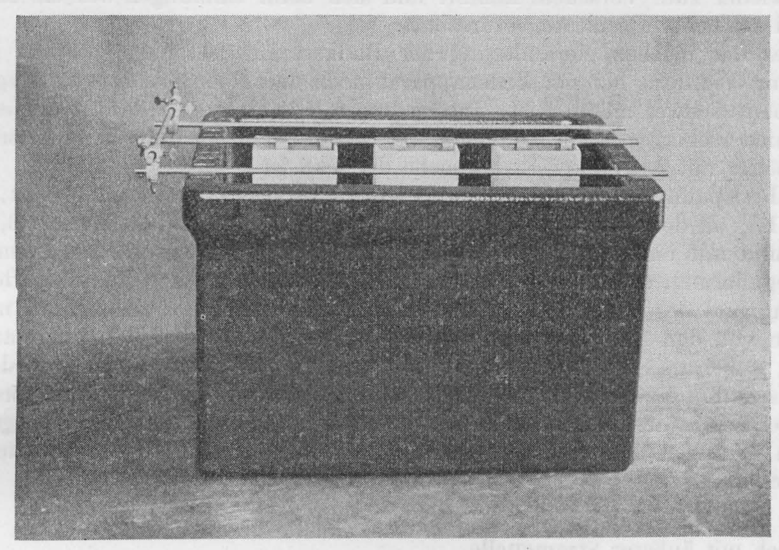


Abb. 653.

um die Matrize anordnen, um allseitig einen gleichstarken Kupferniederschlag zu erhalten. Sobald die Matrizen eingehängt und die äußeren Verbindungen hergestellt sind, beginnt die Stromwirkung.

Wir wissen bereits aus der Beschreibung des DANIELL-Elementes, daß aus dem Kupfersulfat Kupfer ausgeschieden wird und die mit dem Kupfer im Kupfersulfat enthaltene Schwefelsäure durch die Stromwirkung in äquivalenter Menge an den Zinkplatten abgeschieden wird, während Zink in Zinksulfat übergeht.

Aus der Wirkungsweise des DANIELL-Elementes ergibt sich ferner, daß für je 1 kg abgeschiedenes Kupfer 1,03 kg Zink in den Zellen in Zinksulfat übergeführt wird. Es ist klar, daß die Lösung im gleichen Maße an Kupfer verarmen muß, als es an den Matrizen ausgeschieden wird. Um den Kupfergehalt des Bades auf dem normalen Stand zu erhalten, hängt man deshalb kleine, siebartig durchlöcherte Kästen aus Steinzeug an der Oberfläche des Bades ein, füllt sie mit Kupfervitriolkristallen und läßt so die Lösung sich fortwährend nachsättigen. Man achtet darauf, daß man so viele solcher Nachsättigungskästen in dem Bade anbringt, daß damit die gleiche Menge Kupfer dem Bade zugeführt wird, die ihm durch den elektrolytischen Prozeß entzogen wird. Ist einmal die Lösung sehr verdünnt und gleichzeitig durch Diffusion der Schwefelsäure aus den porösen Zellen zu sauer geworden, so kann man den Überschuß an freier Säure durch Zufügen von Kupferoxydul beseitigen.

Diese Regenerierung mit kohlensaurem Kupfer vorzunehmen, ist nicht ratsam, weil die entweichende Kohlensäure lange Zeit in der Lösung suspendiert bleibt und

die Kathoden durch ansetzende Gasblasen leicht löcherig werden oder knospig auswachsen.

In der Praxis hat man diese Übersäuerung manchmal in der Weise ausgeglichen, daß man Kalk in das Bad einrührte; die freie Säure bildet mit dem Kalk unlösliches Calciumsulfat (Gips), das sich zu Boden setzt. Abgesehen davon, daß dieser Zusatz aufs Geratewohl, ohne Rücksicht auf den Gehalt an freier Schwefelsäure vorgenommen wurde, hatte diese Methode den Nachteil, daß der Verarmung an Kupfer nicht Rechnung getragen wurde. Außerdem entstand auf der Badoberfläche eine Kalkhaut, die immer wieder zum Vorschein kommt und sich beim Einhängen auf die Matrizen legt und schlechte Resultate verursacht.

Außer der raschen Veränderung der Badzusammensetzung, die eine häufige Korrektur erfordert, hat der Zellenapparat noch den Nachteil, daß ein Regulieren des Stromes schwer möglich ist. Infolgedessen läßt sich die Qualität des erzielten Kupferniederschlages nicht in dem Maße beeinflussen, wie dies beim Betrieb der Plastikbäder mit getrennter Stromquelle der Fall ist.

Die Badspannung beträgt, da das Element in sich kurzgeschlossen ist, immer nahezu 1 V; in der äußeren Leitung erfolgt ein Spannungsabfall, der bis 0,2 V betragen und mit einem angeschlossenen Voltmesser bestimmt werden kann. Eine Stromregulierung, d. h. Veränderung der Stromdichte, die eine Funktion der Badspannung und des Badwiderstandes ist, läßt sich dadurch erzielen, daß man die Matrizen von den Zinkelektroden weiter weg hängt, also den Badwiderstand vergrößert, wobei die Stromstärke und damit die Stromdichte verkleinert wird. Auch das Einschalten eines Regulators in die äußere Verbindung ist zweckentsprechend, wird aber nur in den seltensten Fällen angewendet, da eine weitere Verlangsamung des sich in diesen Apparaten an und für sich schon recht langsam vollziehenden Niederschlagsprozesses sehr selten erwünscht ist.

## 2. Betrieb mit äußerer Stromquelle.

Es ist selbstverständlich, daß man den Metallniederschlag im Galvanoplastikbad in gleicher Weise, wie bei der elektrolytischen Metallveredlung beschrieben, durch äußere Stromquellen, wie galvanische Elemente, Akkumulatoren, Dynamomaschinen und Gleichrichter erzeugen kann.

Dieser Weg bietet mehrfache Vorteile. Da die Stromlieferung von einer äußeren Stromquelle erfolgt, so muß an Stelle der im Zellenapparat verwendeten Zinkelektrode eine Stromzuleitungselektrode verwendet werden, die man Anode nennt und die bei der Kupfergalvanoplastik naturgemäß aus Kupfer bestehen muß. Von dieser Anode wird durch die Elektrolyse ebensoviel Kupfer gelöst, als durch den Prozeß an den Matrizen ausgeschieden wird, mit anderen Worten, das Bad bleibt in seiner Zusammensetzung konstant, da sowohl der Gehalt an Kupfer regelmäßig ergänzt wird, als auch ein Anwachsen des Säuregehaltes, wie es beim Zellenapparat durch Diffusion aus den Zellen erfolgt, hier nicht vorkommen kann. Auch die immer fortschreitende Verunreinigung der Bäder durch Zinkvitriol bleibt vermieden. Wir haben bei äußeren Stromquellen aber den großen Vorteil der bequemen Stromregulierung, wodurch, wie weiter unten besprochen, Abstufungen in der Qualität des abgeschiedenen Kupfers mit Sicherheit erzielt werden können.

In größeren galvanoplastischen Anstalten, wo mehrere Bäder zu gleicher Zeit arbeiten, wie in Druckereien, Anstalten zur Herstellung von Klischees, Reproduktionen usw., kommt der Betrieb mit galvanischen Elementen als zu umständlich und teuer nicht in Frage. Man verwendet deshalb selbst in kleineren Betrieben allgemein Dynamomaschinen mit geeigneter Klemmenspannung, nicht bloß des

rationelleren und bedeutend leistungsfähigeren Betriebes wegen, sondern auch wegen der Sicherheit und Reinlichkeit solcher Einrichtungen.

Während man für die Elektroplattierung fast allgemein Dynamomaschinen mit 4–6 V Klemmenspannung baut, werden in der Kupfergalvanoplastik manchmal noch Maschinen mit 2–3 V verwendet, und zwar 3-V-Maschinen meist nur dann, wenn die Einrichtung mit einer Akkumulatorenzelle entsprechender Größe kombiniert ist. Akkumulutoren werden für gewöhnlich nur verwendet, um entweder den ganzen oder einen Teil des Tagesbetriebes auch nachts aufrechtzuerhalten, wenn der Betrieb der Anlage mit einem Aggregat mangels eines Anschlusses an eine Licht- oder Kraftzentrale nicht durchführbar ist. Für die Schnell-Galvanoplastik wählt man Maschinen mit einer Klemmenspannung von 12 V und höher.

Bei Verwendung von Dynamomaschinen können wir nicht nur die Qualität des niedergeschlagenen Metalles beeinflussen, sondern auch die Stromregulierung durch Badstromregulatoren oder Nebenschlußregulatoren oder durch die geeignete Schaltung der Bäder vornehmen, wodurch sich eine sehr bequeme Arbeitsweise und große Leistungsfähigkeit erreichen läßt.

### 3. Schaltung der Bäder in der Galvanoplastik.

Ist eine Dynamomaschine für galvanische Zwecke bereits vorhanden, welche 4 V Klemmenspannung besitzt, und will man diese Maschine auch noch für die Zwecke der Kupfergalvanoplastik benutzen, so ist zunächst in Betracht zu ziehen, daß wir für Kupfergalvanoplastik normal $1^1/_2$–2 V benötigen; man wird also in die Stromabzweigung für das Galvanoplastikbad einen Badstromregler einschalten, dessen Widerstände geeignet sind, die vorhandenen 4 V der Maschine auf 2, evtl. bis auf $1^1/_2$ V herabzudrücken.

Dadurch geht allerdings für die Galvanoplastik die Mehrleistung der Maschine verloren, die man jedoch gegebenenfalls dadurch ausnützen kann, daß man zwei oder mehrere Plastikbäder mit gleicher Kathodenfläche hintereinanderschaltet oder ein Bad für Schnell-Galvanoplastik anschließt, welches mit der Spannung von 3–4 V arbeitet. Unter Hintereinanderschaltung der Bäder versteht man bekanntlich die Verbindung derselben in der Weise, daß man wie bei der Schaltung galvanischer Elemente die Kathoden des ersten Bades mit den Anoden des zweiten, die Kathoden des zweiten mit den Anoden des dritten Bades usw. verbindet. Die freigebliebene Anodenleitung des ersten Bades wird mit dem Anodenpol, die freigebliebene Kathodenleitung des letzten Bades mit dem Warenpol der Hauptleitung verbunden. Wenn wir von einer vorhandenen Dynamomaschine von 4 V Spannung ausgehen, so könnten für die Kupfergalvanoplastik 4 Bäder hintereinandergeschaltet werden, da jedes Bad etwa 1 V Spannung benötigt. Das wäre die rationellste Ausnutzung der Leistungsfähigkeit der Maschine ohne jeden Stromverlust, und sie ist praktisch leicht durchführbar in der Weise, daß man anstatt eines großen Bades vier kleine Bäder aufstellt und die Kathoden auf diese vier Bäder gleichmäßig verteilt.

Es ist nämlich Bedingung bei dieser „Hintereinanderschaltung“ der Bäder, daß die Kathodenflächen der einzelnen Bäder gleich groß, oder wenigstens annähernd gleich groß sind, soweit dies eben in der Praxis durchführbar ist. Hat man nur drei Bäder hintereinandergeschaltet, so entfällt von den 4 V der Maschine auf jedes Bad $4:3 = 1^1/_3$ V; hat man nur zwei Bäder hintereinandergeschaltet, so entfällt eine Spannung von $4:2 = 2$ V auf jedes Bad, die durch den in die Badleitung eingeschalteten Regulator ausgeglichen werden muß, weil bei 2 V der galvanoplastische Kupferniederschlag schon etwas dunkelrot ausfällt und weniger dicht und kompakt ist.

In Abb. 654 ist eine solche Einrichtung veranschaulicht: mit einer Dynamo wird gleichzeitig vernickelt, vermessingt, versilbert und Kupfergalvanoplastik betrieben, letztere in drei hintereinandergeschalteten Bädern.

Sollen ausschließlich galvanoplastische Arbeiten vorgenommen werden, und zwar in verschieden großen Bädern mit ungleichen oder häufig wechselnden Kathoden-

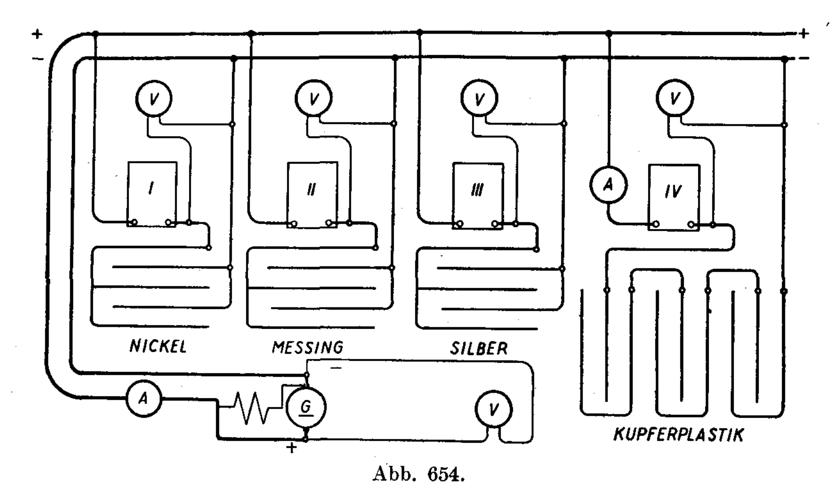



Abb. 654.

flächen, welche sich für eine Hintereinanderschaltung nicht eignen, so muß die Anlage für Parallelschaltung eingerichtet werden. In diesem Fall wählt man die eine Dynamo mit höchstens 2 V Klemmenspannung. Der Nebenschlußregulator der Maschine genügt zur Stromregulierung für sämtliche Bäder, weil für diese die gleiche Spannung benötigt wird. Es sind daher Regulatoren für die einzelnen Bäder nicht erforderlich. Eine solche Einrichtung veranschaulicht Abb. 655.

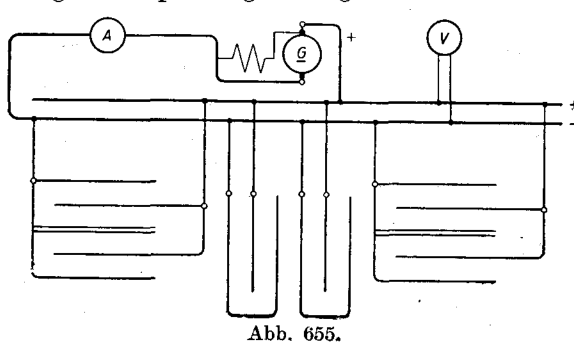



Abb. 655.

Wird die Kupfergalvanoplastik mit einer besonders großen Anzahl von Bädern betrieben, wie z. B. bei der hüttenmännischen Reinkupfer- oder einer anderen Metallgewinnung, oder auch bei größeren Anlagen zur Herstellung großer Prägeplatten, Hohl- oder Kerngalvanos und dergleichen mit ziemlich regelmäßigem Betrieb, und läßt sich die Einteilung so treffen, daß entweder alle Bäder oder eine Anzahl derselben mit gleich großen Kathodenflächen beschickt werden können, so teilt man sehr zweckmäßig die Bäder in Gruppen ein, und zwar so, daß die Kathodenflächen der einzelnen Gruppen gleich groß sind. Die Bäder jeder Gruppe werden „parallel" verbunden, die Gruppen „hintereinander". Die Dynamomaschine wird mit einer der Anzahl der Gruppen entsprechenden Klemmenspannung vorgesehen und mit einer Stromstärke, wie sie sich aus der Kathodenfläche der einzelnen Gruppe ergibt.

In Abb. 656 ist eine solche Einrichtung schematisch dargestellt, wie sie in der Staatsdruckerei in Wien und in ähnlicher Weise in der Deutschen Reichsdruckerei

in Berlin zur Erzeugung großer Platten für Banknotendruck mit Erfolg eingerichtet wurde. Die neun Bäder sind in drei hintereinander geschaltete Gruppen eingeteilt. Jede Gruppe ist mit einem Badstromregler versehen, um etwaige Unterschiede der Badspannung jeder einzelnen Gruppe ausgleichen zu können, wie sie durch Veränderungen der Kathodenflächen oder der Badwiderstände im praktischen Betrieb oft unvermeidich sind.

Jede Gruppe ist mit einem Voltmeter zur Kontrolle der Badspannung versehen, um in regelmäßigem Betrieb einen in allen Gruppen gleich guten Niederschlag zu erhalten. Ein gemeinschaftlicher Strommesser zeigt die gesamte Stromstärke an. Die Klemmenspannung der Dynamomaschine beträgt 3 V, ist somit voll ausgenutzt, da in jeder der drei Gruppen mit einer Maximalbadspannung von ungefähr 1 V gearbeitet wird.

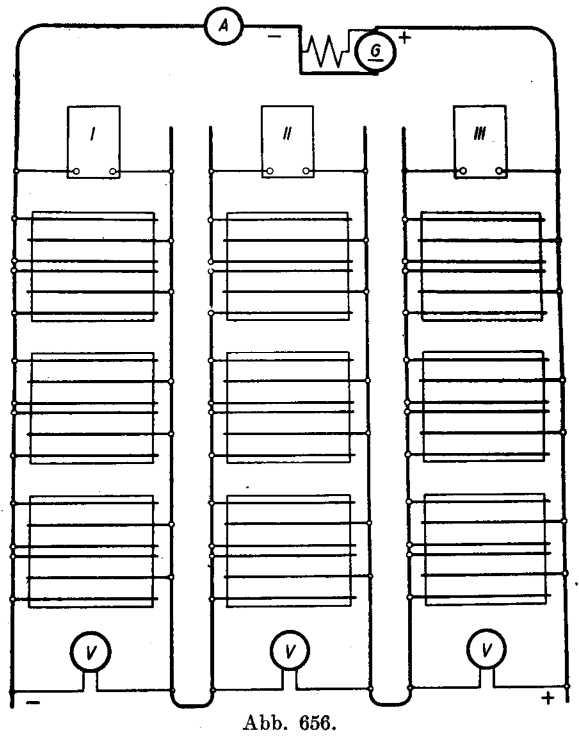


Abb. 656.

Das Schnell-Galvanoplastikbad, wie es zur Beschleunigung der Niederschlagsprozesse gebraucht wird, erfordert höhere Badspannungen als das normale Bad. Man wird sich also oftmals damit helfen können, daß man etwa an eine bestehende Anlage für Elektroplattierung ein Plastikbad mit den erforderlichen höheren Spannungen schaltet, in welchem dann auch gleichzeitig rascher gearbeitet werden kann als in einem normalen Bad. Besser ist es aber, bei größeren Einrichtungen für Schnell-Galvanoplastik Maschinen mit entsprechend höherer Klemmenspannung zu wählen und die Leistung höher vorzusehen, um nicht mit der Leistung der Maschine an ein bestimmtes Produktionsmaximum gebunden zu sein.

Wichtig ist, wie wiederholt betont, daß bei Hintereinanderschaltung von Bädern oder zu Gruppen geschalteter Bäder in jedem Bad bzw. jeder Gruppe die Gesamtkathodenfläche annähernd gleich ist. Würde man z. B. zwei Bäder hintereinander an eine Leitung von 2 V Spannung schalten und im ersten Bad etwa die dreifache Kathodenfläche wie im zweiten Bade haben, so würde natürlich dem ganzen Widerstand der beiden hintereinandergeschalteten Bäder entsprechend eine Stromstärke durch die Bäder fließen, die im ganzen Stromkreis, also auch in jedem Bad, die gleiche ist. Es würde sich also im ersten Bad diese Stromstärke auf eine dreifache Fläche verteilen wie im zweiten Bad und in letzterem die Stromdichte dreimal so hoch sein.

Durch die Parallelschaltung der in Abb. 656 gezeichneten Regulatoren zu den hintereinandergeschalteten Bädergruppen kann man den Stromüberschuß, der einen pulverigen Niederschlag erzeugen könnte, ableiten. Man wird bei Anwendung dieser Regulatoren so lange regulieren, bis die von den Voltmetern angegebene Bad-

spannung gleich ist. Es wird dann in jedem Bad bzw. jeder Badgruppe die gleiche Stromdichte herrschen, deren Einhaltung für die Beschaffenheit des Niederschlages von größter Wichtigkeit ist.

## II. Hilfseinrichtungen.

### 1. Badbewegungsvorrichtungen in galvanoplastischen Bädern.

Ebenso wie in anderen galvanischen Bädern machen sich auch bei der Galvanoplastik, und zwar in weit größerem Umfange, Einrichtungen notwendig, die die Bildung gleichmäßiger, knospenfreier Niederschläge ermöglichen. Die hier zur Anwendung kommenden großen Stromdichten bedingen ein rasches Abnehmen der Konzentration in der unmittelbar an den Kathoden befindlichen Lösungsschicht.

Da es sich bei der Galvanoplastik meistens darum handelt, starke Metallniederschläge zu erzeugen, so müssen die Matrizen oder die zu überziehenden Gegenstände oft lange Zeit im Bade hängen.

Ist der Elektrolyt in Ruhe, so wird sich bald die verschiedene Konzentration an einzelnen Stellen bemerkbar machen, und die tiefer hängenden Teile der Kathoden werden einen stärkeren, die höher hängenden hingegen einen schwächeren Niederschlag zeigen.

Nach dem in früheren Kapiteln Gesagten erklärt es sich, warum bei länger andauernden Metallabscheidungen die Struktur bzw. das Korn des niedergeschlagenen Metalles an denjenigen Stellen, welche tiefer hängen, anders als an den im oberen Teil des Bades befindlichen ausfällt. Infolge der ungleichen Konzentration der verschiedenen Schichten des Elektrolyten ist die Leitfähigkeit verschieden. Die Stromleitung ist in den konzentrierten unteren Schichten eine bessere als in den verdünnten oberen Schichten, weil die Leitfähigkeit im allgemeinen mit steigender Konzentration zunimmt. Daher sind auch auf ein und derselben Fläche die Stromdichten in den verschiedenen Konzentrationsschichten verschieden, wodurch auch das Korn des Niederschlages verschieden ausfällt.

Unterschiede im Leitvermögen treten aber (besonders bei höheren Stromdichten) in den einzelnen Schichten auch infolge der Temperaturerhöhung des Elektrolyten ein. Die wärmeren, gut leitenden Schichten steigen nach oben, und es erklärt sich hieraus, daß Galvanos auf den der Badoberfläche näher gelegenen Partien mitunter stärker werden als unten. Ob nun ein Galvano oben oder unten stärker wird, hängt nur von der örtlichen Stromdichte ab. Gute und gleichmäßige Niederschläge, selbst in größerer Dicke, erhält man durch Bewegung des Elektrolyten, wodurch die Unterschiede sowohl in der Konzentration wie in der Temperatur ausgeglichen werden, entweder durch Rührvorrichtungen, wie etwa durch pendelartig zwischen den Elektroden schwingende Stäbe aus Glas, Hartgummi oder Holz, oder durch Zirkulation des Elektrolyten, indem man die einzelnen Bäder stufenförmig übereinander anordnet, durch Abflußrohre miteinander verbindet und den abfließenden Elektrolyten aus dem untersten Bad in einem Reservoir sammelt und ihn durch eine Druckpumpe (am besten eine Membranpumpe) in ein höher befindliches Vorratsgefäß pumpt. Der Elektrolyt macht auf diese Art einen beständigen Kreislauf, und es wird dadurch eine Verschiedenartigkeit der Zusammensetzung in den einzelnen Bädern wirksam verhindert.

Am besten bringt man die Ausflußöffnung der Bäder unten, die Zuflußöffnung oben an und läßt den Elektrolyten, je nach der angewandten Stromdichte, mehr oder minder schnell zirkulieren (etwa zwischen 10 und 100 Liter Abfluß pro Minute). Behälter, Rohrleitung und Pumpe sind aus Blei bzw. verbleitem Material oder aus Hartgummi anzufertigen. Die genannten Vorrichtungen zum Bewegen der Bad-

flüssigkeit werden namentlich dort von Vorteil sein, wo es sich um große, tief in die Badflüssigkeit tauchende Niederschlagsflächen handelt.

Ist das Bad nicht sehr tief, sind die Matrizen nicht sehr groß und bleiben sie nicht länger als etwa einen Tag im Bad, so genügt der Schichtenaustausch, wie er durch die Bewegung des Bades entsteht, wenn die Objekte zwecks Beobachtung des Niederschlages von Zeit zu Zeit herausgenommen oder auch ohne herauszunehmen öfter bewegt werden, vorausgesetzt, daß mit niedrigen Stromdichten gearbeitet wird.

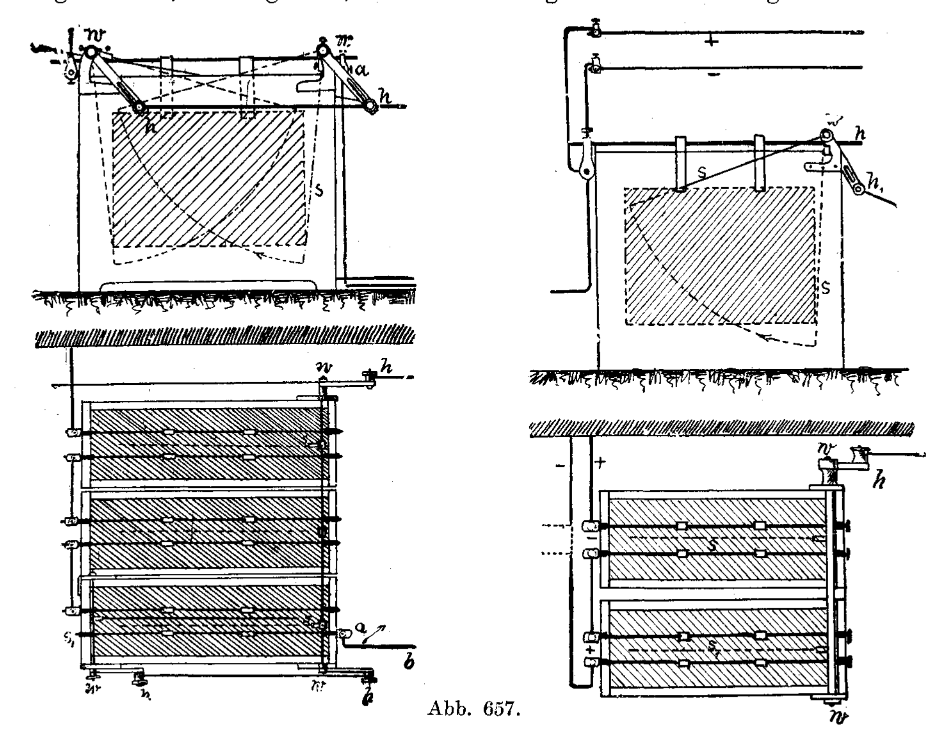


Abb. 657.

So nützlich sich aus dem Gesagten eine kräftige Bewegung des Elektrolyten erweist, so gefährlich kann diese werden, wenn der Elektrolyt nicht rein, d. h. frei von festen Bestandteilen erhalten wird, welche bei der Bewegung oder Wallung der Flüssigkeit aufgewühlt werden. Diese bleiben an den zumeist rauhen Kathoden haften und geben nun sofort Anlaß, daß durch Einschließen der anhaftenden metallischen Bestandteile Knospen entstehen, welche oft die ganze Niederschlagsfläche ausfüllen und die Ursache zu verästelten Niederschlägen sind. Weiter besteht die Möglichkeit, daß nichtleitende Bestandteile Gelegenheit finden, sich an der Kathode anzusetzen, wodurch um diese Teile herum kraterförmige Vertiefungen entstehen, die auch dann fortwachsen und die Niederschlagsfläche ungleichmäßig erscheinen lassen, wenn der Fremdbestandteil durch die Bewegung des Elektrolyten wieder abgestoßen wird und sich an anderer Stelle wieder festsetzen und dort die gleiche Erscheinung erneut veranlassen kann.

Man kann auch, wie bereits erwähnt, rein mechanische Konstruktionen am Badbehälter, wie z. B. durch mittels Exzenter angetriebene Glasstäbe, mit Erfolg anwenden und erforderlichenfalls mehrere Bäder durch ein und dieselbe Transmissionswelle betreiben. Eine mechanische Rührvorrichtung, wie diese z. B. im Militärgeographischen Institut in Wien in Betrieb war, zeigt Abb. 657.

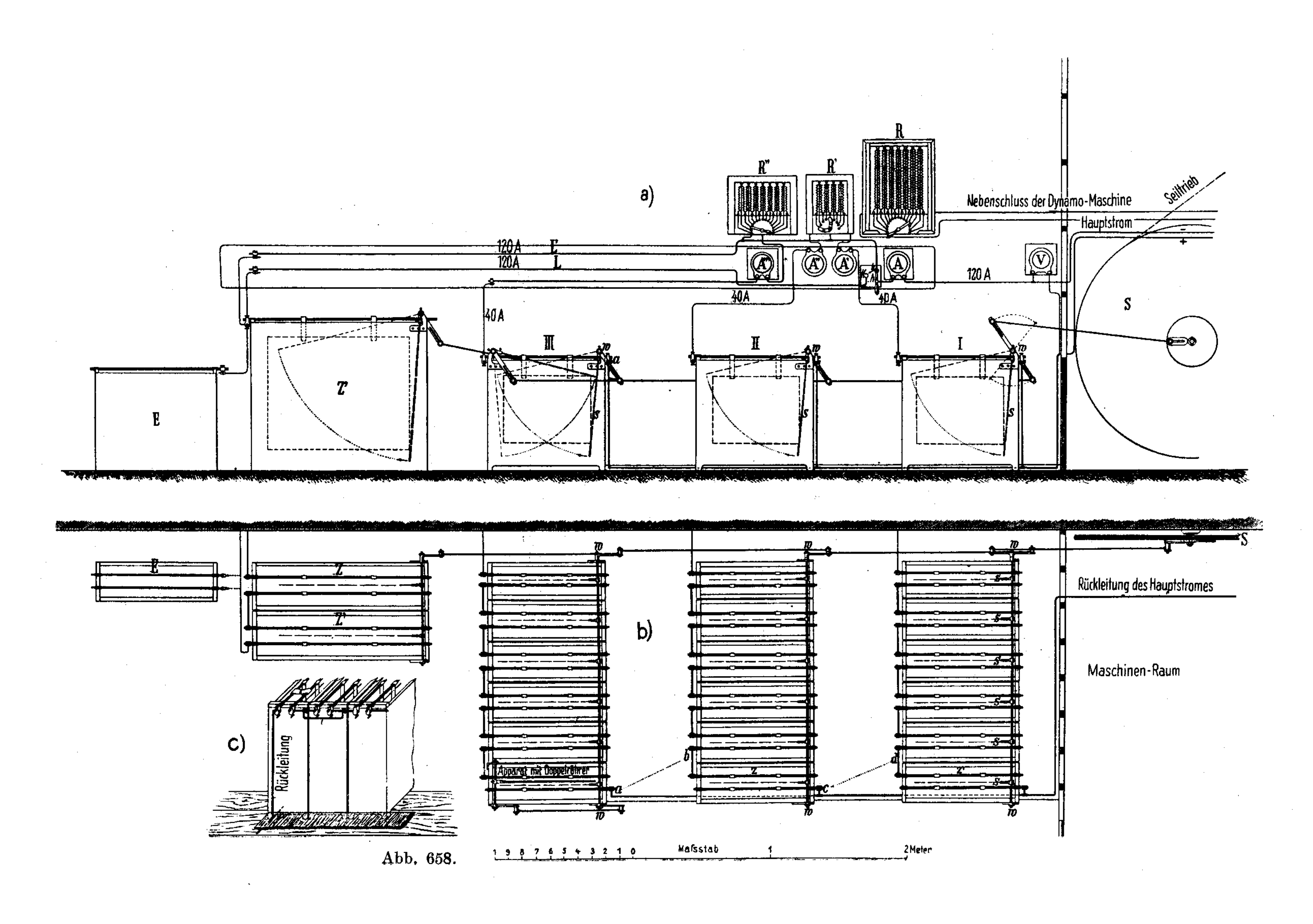

a)
b)
c)
Nebenschluss der Dynamo-Maschine
Hauptstrom
Seiltrieb
120 A
40 A
Rückleitung des Hauptstromes
Maschinen-Raum
Apparat mit Doppelröhren
Rückleitung
1 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 Mafsstab 1 2 Meter

Abb. 658.

Die Bewegung des Bades geschieht durch die pendelnden Stäbe *ss*. Die Stäbe sind auf der den Bädern entlang laufenden Welle *w* befestigt, welche durch das Hebelwerk *hh* in pendelnde Bewegung versetzt wird. Der Antrieb der Bewegungsvorrichtung erfolgt durch eine mit dem Hebelwerk in Verbindung stehende Seilscheibe, wie aus Abb. 658[1]) hervorgeht, die auch die gesamte Anordnung der Bäder und deren Schaltung zeigt.

Der Antriebsmotor macht 160 U/min, und weil die Rührstäbe 10 Schwingungen pro Minute ausführen sollen, wurde eine 16fache Übersetzung vom Schwungrad zur Antriebsscheibe eingeschaltet. Die Stäbe sind aus 15 mm starkem Glas hergestellt und sind mittels T-förmiger Rohrstücke auf der Welle verschiebbar befestigt.

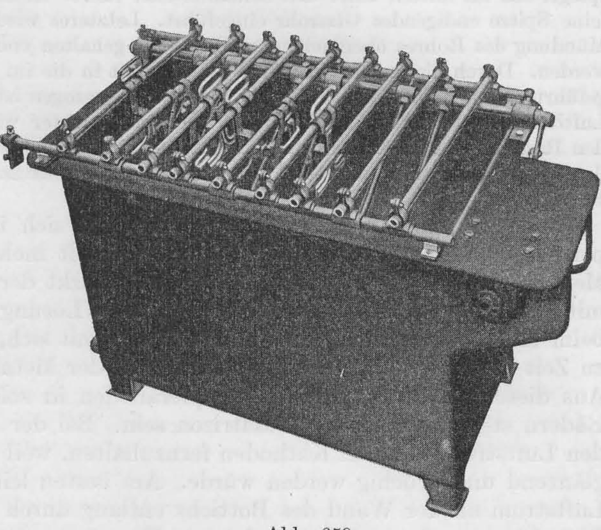


Abb. 659.

Die pendelnden Glasstäbe sind zwischen Anoden und Behälterwand angebracht, damit die von den Anoden abfallenden Unreinheiten nicht in der Lösungsschicht zwischen den Elektroden aufgewirbelt werden.

Kräftiger als die eben beschriebene Rührvorrichtung arbeitet der von v. Hübl konstruierte Doppelrührer.

Der zweite Stab befindet sich auf der entgegengesetzten Behälterseite, und die beiden Stäbe arbeiten derart, daß der eine Stab dann am höchsten steht, wenn der andere seine tiefste Lage erreicht hat. Die Stäbe rühren zwischen den Elektrolyten und gehen knapp aneinander vorbei.

Diese in langjähriger Praxis bei der Herstellung von Kupferdruckplatten bewährte Rührvorrichtung wird auch heute benutzt, nur mit dem Unterschied, daß an Stelle einer Seilscheibe der Antrieb der die Rührstäbe tragenden Welle durch einen Vorgelegemotor bewerkstelligt wird, wie Abb. 659 zeigt.

Nach einem anderen Vorschlag von H. Welte, Mailand[2]), wird empfohlen, nicht die Kathoden, sondern die Anoden zu bewegen.

Sein Patent umfaßt folgende Ansprüche:

1. Bewegliche Anoden für elektrolytische oder galvanoplastische Bäder, dadurch gekennzeichnet, daß die Anodenbewegung in horizontaler Richtung hin und her stattfindet.

2. Vorrichtung zur Bewegung der Anoden nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Anoden auf durch Riemenscheibe oder konische Räder angetriebenen Spindeln mit links- und rechtsgängigem Getriebe geführt sind und die Bewegung der Anodenplatten durch Stellringe begrenzt wird.

3. Ausführungsform der Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Lager der Anodenspindeln auf der Fußplatte verschiebbar sind.

Gebr. Borchers, Goslar, haben eine sehr sinnreiche Einrichtung vorgeschlagen, um durch Einblasen von Luft eine Lösungsbewegung hervorzurufen, welche sanft und

---

[1]) v. Hübl: Druckplatten (SV.).

[2]) DRP. 255365 vom 23. 3. 1911.

dennoch energisch wirkt, ohne daß abgefallener Anodenschlamm aufgewühlt wird. Die gewiß äußerst sinnreiche Einrichtung dürfte sehr vorteilhaft auch für galvanoplastische Bäder geeignet sein.

W. BORCHERS[1]) beschreibt diese Vorrichtung wie folgt:

„Es ist im Elektrolysierbottich ein weites Bleirohr angebracht, das genau vom Flüssigkeitsspiegel aus bis mitten unter den Schlammteller führt. In dieses Bleirohr ist ein unten in eine feine Spitze endigendes Glasrohr eingeführt. Letzteres wird durch einen Stöpsel in einer die Mündung des Rohres überdachenden Bleihaube gehalten und kann leicht gehoben und gesenkt werden. Durch dieses Glasrohr wird die Preßluft in die im Rohre befindliche Flüssigkeit eingeführt. Da das Glasrohr in eine feine Spitze ausgezogen ist, zerstäubt der Luftstrom in feine Luftbläschen, wodurch der Elektrolyt spezifisch leichter wird und im Bleirohre steigt, über den Rand fließt und sich oben im Bottich verteilt. Gleichzeitig dringt unten an der Mündung des Rohres Flüssigkeit nach, und es entsteht so eine konstante, sanfte Bewegung in der ganzen Flüssigkeit.“

Auch das direkte Einleiten von Luft hat sich in der Schnell-Kupfergalvanoplastik bewährt, weil die Lösung dadurch weit mehr als durch irgendeine andere Methode in Wallung kommt. Allerdings bewirkt der Luftsauerstoff in Verbindung mit der Schwefelsäure eine rein chemische Lösung des Anodenmaterials sowohl beim Kupfer wie beim Nickel und bringt es mit sich, daß der Säuregehalt von Zeit zu Zeit ergänzt werden muß, wodurch sich der Metallgehalt in der Lösung erhöht. Aus diesem Grunde sollen die Kupferanoden in solchen mit Druckluft bewegten Bädern stets kleiner als die Matrizen sein. Bei der Nickelgalvanoplastik hat man den Luftstrom von den Kathoden fernzuhalten, weil dort das abgeschiedene Nickel glänzend und brüchig werden würde. Am besten leitet man in solchen Fällen den Luftstrom an der Wand des Bottichs entlang durch mit feinen Löchern versehene Bleischlangen ein und verwendet zur Erzeugung der Preßluft einen gewöhnlichen Luftkompressor mit zwischengeschaltetem Windkessel und Ölfänger, um ein Einbringen von Schmieröl in den Elektrolyten zu vermeiden.

Eine Verbesserung dieses Verfahrens soll nach DRP. 541990[2]) dadurch erreicht werden, daß man für möglichst feine Verteilung der eingeblasenen Druckluft sorgt.

Dieses Verfahren, das vorzugsweise zur Herstellung von Schallplattenmatrizen benutzt wird, umfaßt die folgenden Patentansprüche:

1. Verfahren zur schnellen Herstellung gleichmäßiger, elektrolytischer Niederschläge, wie z. B. zu Schallplattenmatrizen, dadurch gekennzeichnet, daß dem Bade bei erhöhter Temperatur dauernd oder in Intervallen Gase oxydierender Art in so feiner Verteilung zugeführt werden, wie sie z. B. beim Durchpressen durch Tonzellen, Rohrstücke oder ähnliches erzielt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Anode mit einer Umhüllung aus quellendem Material, z. B. Filz, umgeben wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß dem Bade Kolloide zugesetzt werden.

Sehr bewährt hat sich die Einrichtung, die Bewegung mit Druckluft mit einer gleichzeitigen Filtration zu verbinden, wie dies Abb. 660 zeigt.

Diese kombinierten Badbewegungs- und Filtriereinrichtungen haben den Vorteil geringen Platzbedarfes, geringer Anschaffungskosten und der Möglichkeit kontinuierlichen Arbeitens.

Sie bestehen je nach Größe der Wanne und Anzahl der Warenstangen aus ein oder zwei auf dem Boden der Wanne liegenden perforierten Luftschlangen und Ansaugrohren. Die Badflüssigkeit wird im Ansaugerohr mittels Druckluft über den Badspiegel gehoben und läuft in einem Doppelauslauf durch zwei innerhalb der Wanne an der Stirnseite befestigte nessel- oder wollflanellbespannte Filterrahmen

[1]) W. BORCHERS: Elektro-Metallurgie (SV.) S. 220.

[2]) Vom 28. 9. 1927; K. BREUSING und U. GOTTESMANN.

in das Bad zurück. Zum Betrieb der Anlage ist ein Luftkompressor bzw. Druckluftgebläse mit angeschlossenem Windkessel zur Erzielung der erforderlichen Gleichmäßigkeit des Luftdruckes, ferner ein Luftreiniger zum Abscheiden von mitgerissenem Öl und sonstigen Verunreinigungen aus der angesaugten Luft notwendig.

Die perforierten Luftschlangen sollen möglichst genau unter den Warenstangen liegen, jedoch nicht direkt auf dem Wannenboden, sondern auf einer Unterlage aus Holz, Porzellan und dergleichen von etwa 4–5 cm Höhe.

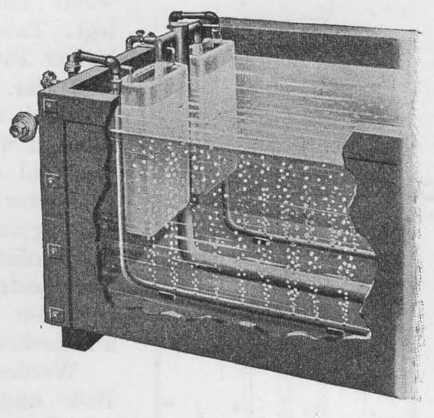


Abb. 660.

Da durch die eingeblasene Druckluft ein feines Zerstieben der Badflüssigkeit eintritt und die Badarmaturen sich rasch mit auskristallisiertem Kupfervitriol überziehen, wodurch die Kontakte beeinträchtigt werden, begnügt man sich in Schnell-Kupfergalvanoplastikbädern meist damit, das Umpumpen der Badflüssigkeit mit einer Hartblei- oder Steinzeugpumpe zu bewerkstelligen und gleichzeitig das Bad in einem besonders neben dem Badbehälter stehenden Filtergefäß kontinuierlich zu filtrieren. Zu diesem Zweck wird ein Überlaufstutzen an der einen Stirnwand der ausgebleiten Wanne eingelötet, und zwar so hoch, daß die Matrizenhaken mit ihrem unteren Kontaktteil noch in der Badflüssigkeit hängen. Der Filterkasten, eine ausgebleite Wanne mit innen verbleitem Deckel, soll bei einem Schnell-Galvanoplastikbad von 1000–1500 Liter Inhalt ein Fassungsvermögen von etwa 500 Liter haben. Als Filter in diesem Filterkasten dient ein in diesen eingesetztes viereckiges Hartholzgestell, über das ausgekochtes Nesseltuch in doppelter Lage gespannt ist. Die Befestigung des Filternessels, das sackartig über das Filtergestell gezogen wird, erfolgt durch vier in die Eckpfosten eingeschlagene Kupferstifte. Da dieses Filtriergestell ständig in das Kupferbad taucht, also nicht mit Luft in Berührung kommt, ist die Haltbarkeit des Nesseltuches unbegrenzt (Filtersäcke aus Asbesttuch haben sich nicht bewährt, da die Nähte allmählich angegriffen werden). Zweckmäßig ist es, in dem Filterkasten noch eine Dampfschlange vorzusehen, um auf diese Weise das ständig umlaufende Bad rasch und bequem auf die erforderliche Temperatur zu bringen. Etwa 10 cm über dem Boden des Filterkastens ist ein Saugstutzen anzubringen, und es ist zu beachten, daß die Abflußleitung aus Bleirohr mindestens den dreifachen lichten Durchmesser der Druckleitung besitzt.

Diese Badbewegung durch kontinuierliches Umpumpen hat sich in der Praxis gut bewährt. Das Bad kommt hierbei nur in eine leicht wallende Bewegung, und eine Verschmutzung der Badarmaturen, Kontakte usw. wird völlig vermieden.

Eine brauchbare Bewegungsvorrichtung für kleinere Bäder, welche gleichzeitig den Elektrolyten innerhalb des Bades filtriert, wurde bei der Firma J. Gasterstädt, Wien, mit sehr gutem Erfolg benutzt und arbeitete folgendermaßen (Abb. 661):

Im Elektrolysierbottich $W$ ist ein weites Glasrohr oder Bleirohr $R$ eingesetzt und mit Haltern an der Gefäßwand derart festgehalten, daß die an der Welle $P$ befestigten Schraubenflügel im unteren Teil des Rohres frei laufen können. Die Antriebswelle ist mit einem Elektromotor verbunden und wird durch letzteren in rasche Rotation versetzt. Die Tourenzahl beträgt etwa 800–1000 U/min. Je rascher die Flügel laufen, desto energischer ist begreiflicherweise die Wirkung.

Am oberen Rande des Rohres $R$ ist aus feinem Gazestoff ein Filter $S$ angebracht; sobald die Flügel rotieren, saugen sie Lösung oben in das Rohr ein, indem unten die Lösung kräftig gegen den Gefäßboden geschleudert und in kreisförmige Bewegung versetzt wird. Die festen Verunreinigungen des Bades werden beim Durchsaugen durch das Filter $S$ in diesem zurückgehalten und der Elektrolyt unausgesetzt filtriert. Diese Vorrichtung wird daher überall dort vorteilhaft anzuwenden sein, wo man besonderes Gewicht auf reine Niederschlagsflächen (Rückseite) legt. Tatsächlich findet man die Lösung schon nach kurzer Tätigkeit der Vorrichtung vollkommen filtriert und klar.

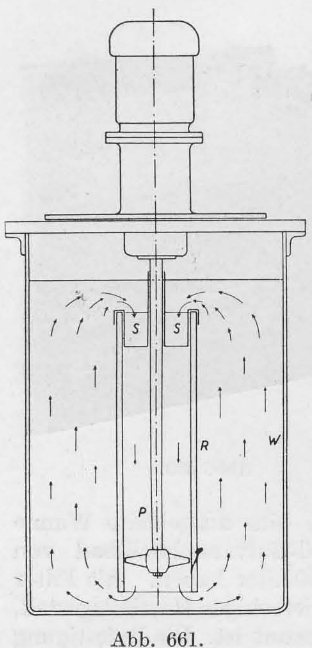


Abb. 661.

Nach amerikanischen Vorschlägen wird zwischen Anoden und Kathoden ein aus Kupferstangen (besser ist wohl ein Gestänge aus nichtleitendem Material) gebildeter Rahmen vermittels eines Exzenters in der Lösung auf und ab bewegt. Die Kupferstangen werden mit Isolierband umwickelt und überdies mit Asphaltlack gestrichen, damit sie keine Mittelleiterwirkung zwischen den Elektroden ausüben und nicht durch anodisches Inlösunggehen frühzeitig zerstört werden.

Werden zwei oder mehr Kathodenreihen in einem Bade angeordnet, so pflegt man die Auf- und Abwärtsbewegung der zwei oder mehr Kupferstangenrahmen derart durchzuführen, daß der Exzenter nicht alle Rahmen gleichzeitig hebt oder senkt, sondern zyklisch fortschreitend, indem die betreffenden Antriebsstangen auf zwei oder mehreren Exzenterscheiben in gleichen Abständen voneinander angeordnet werden. Die Vorrichtung macht etwa 30–35 U/min, das heißt, jeder Rahmen wird in der Minute 30- bis 35mal gehoben.

Für die Anwendung nicht allzu hoher Stromdichten genügen auch Badbewegungsvorrichtungen mit Schlitten zum Hin- und Herbewegen der Matrizen, wie sie vorzugsweise in der Besteckversilberungsindustrie benutzt werden, aber auch für Galvanoplastikbäder vorteilhaft Verwendung finden können (Abb. 662).

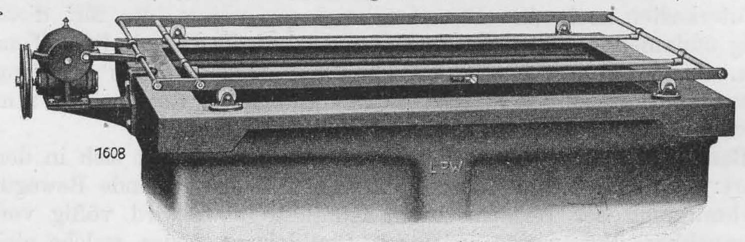


Abb. 662.

Als modernste Form der Badbewegung ist die kontinuierliche Bewegung der Matrizen in Ring- oder Wanderbädern (zuweilen auch Karussellbäder genannt) anzusehen, die sich vorzüglich für Großbetriebe zur Erzeugung von Galvanos und dergleichen eignen. Die Bewegung der Matrizen in der Badflüssigkeit soll die Anwendung höherer Stromdichten, also Verkürzung der Niederschlagszeiten ermöglichen, während gleichzeitig die Struktur bzw. Dichte der Niederschläge überaus

günstig beeinflußt wird. Ringbäder für Kupfergalvanoplastik werden nur mit einem inneren Anodenring ausgerüstet, da die Einhängegestelle für die Matrizen nur für einseitige Verkupferung ausgeführt sind, wobei die Matrizen dem inneren Anodenring zugekehrt sind. Die Anwendung höherer Stromdichten bedingt ohnehin eine einseitige Verkupferung, weil sonst durch den hohen Stromdurchgang eine zu starke Erwärmung der Badflüssigkeit eintreten würde.

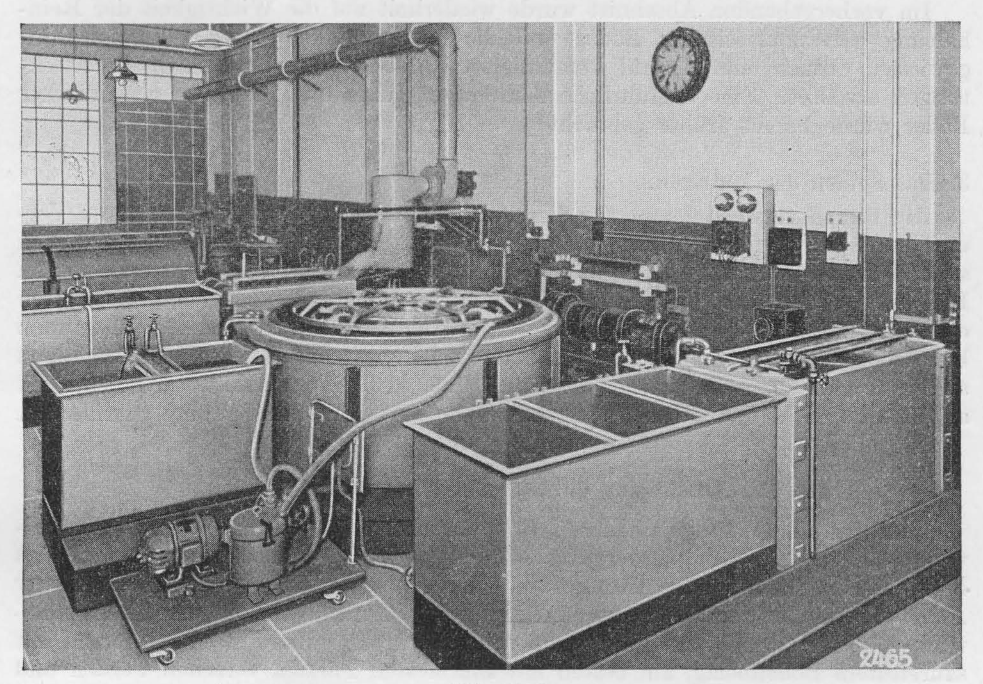



Abb. 663.

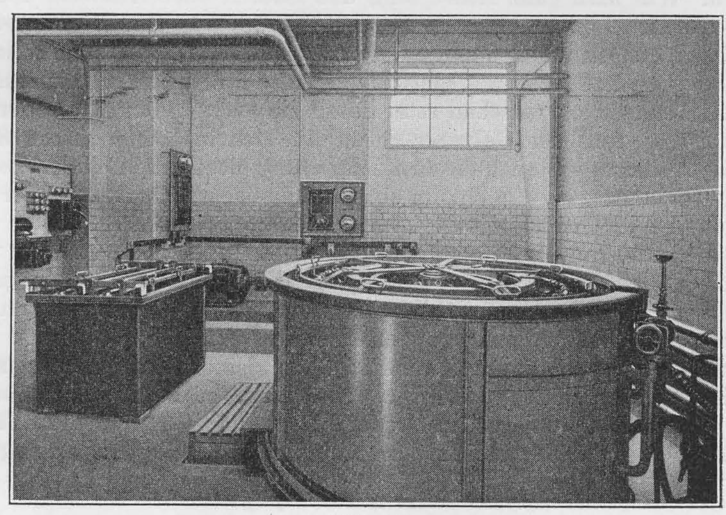


Abb. 664.

Vorteilhaft werden derartige Wander- oder Ringbäder entweder mit einer kontinuierlichen oder einer fahrbaren Filtriervorrichtung versehen (Abb. 663 und 664)[1]).

In diesen Bädern werden Kupfergalvanos von 0,18 mm Stärke in etwa zwei Stunden, manchmal sogar in noch kürzerer Zeit erhalten.

### 2. Filtriervorrichtungen.

Im vorhergehenden Abschnitt wurde wiederholt auf die Wichtigkeit der Reinhaltung galvanoplastischer Bäder und die Notwendigkeit ihrer Filtration hingewiesen, ebenso eine Anzahl kombinierter Badbewegungs- und Filtriervorrichtungen erwähnt. Eine ausführliche Abhandlung über das Filtrieren galvanischer Bäder wurde bereits früher gebracht[2]).

### 3. Das Spülen der Matrizen.

Am besten verwendet man für diesen Zweck zweiteilige Spülbehälter zum Vor- und Nachspülen, die mit Frischwasserzufluß am Boden und Überlaufrohr versehen sind. Sehr vorteilhaft ist es, derartige Spülwannen mit einer eingelegten, gelochten Bleischlange zu versehen, die an die Druckluftleitung angeschlossen ist, wodurch eine sehr intensive Spülung gewährleistet ist. Man kann jedoch auch Spülwannen benutzen, die im Innern eine Anzahl Druckwasserdüsen enthalten, die, von außen durch Fußventil betätigt, das Spülwasser in feinem Strahl unter Hochdruck auf die Oberfläche der Matrizen spritzen und so eine gründliche Spülung veranlassen.

## III. Die Aufstellung galvanoplastischer Einrichtungen.

Zunächst ist die Frage zu klären, in welchem Stockwerk des Gebäudes die galvanoplastische Abteilung untergebracht werden soll. Da die oberen Räume das beste Licht haben, werden letztere vielfach vorgezogen, wenn es auch wegen der Ableitung der Abwässer meist vorteilhafter ist, ähnlich wie in galvanischen Betrieben, dafür Räume zu ebener Erde vorzusehen. Der Bäderraum selbst soll mit säurefestem Bodenbelag, am besten mit säurefesten Fliesen, versehen werden und durch geeignetes Bodengefälle ein leichtes Abspritzen und Reinigen des Fußbodens ermöglichen. Will man ganz sicher sein, daß Säuren oder Abwässer nicht durch die Decke treten, so empfiehlt es sich, als Unterlage für den säurefesten Bodenbelag dünnes Bleiblech von 2–3 mm Stärke zu benutzen. Die Wände sollen zweckmäßig bis zu etwa 2 m Höhe mit glatten Fliesen, darüber hinaus mit einem mehrmaligen Ölfarbenanstrich versehen sein, damit sie leicht gereinigt werden können. Vorteilhaft ist es, falls der Galvanoplastikraum sich in einem oberen Stockwerk befindet, die Abflüsse, wie auch die Kondensleitung nicht durch die Decke zu legen, sondern sämtliche Abwässer in eine in einer Ecke angebrachte Rinne oder ein Rohr aus Steinzeug zu leiten und mit Steinzeugrohren weiterzuführen.

Dem Bäderraum soll der Prägeraum unmittelbar benachbart sein, der wiederum neben dem Graphitierraum liegen soll, damit der Arbeitsverlauf sinngemäß vor sich geht. Für den Prägeraum wählt man einen möglichst hellen Raum, also die Fensterseite des Gebäudes, und benutzt Glaswände zum Abtrennen der einzelnen Räumlichkeiten, zu denen zweckdienlich auch ein kleiner Raum gehört, in dem die erforderlichen Niederspannungsaggregate, Gleichrichter oder Akkumulatoren, letztere wiederum besonders abgetrennt, untergebracht werden. In manchen Fällen läßt es sich ermöglichen, den Maschinenraum mit den Niederspannungsaggregaten usw.

---

[1]) Hersteller: Langbein-Pfanhauser Werke A. G., Leipzig

[2]) Siehe S. 229.

direkt in einem darüber oder darunter befindlichen Stockwerk unterzubringen, was den Vorteil kurzer Stromleitungen und geringer Spannungsverluste hat.

Bei der Projektierung solcher Anlagen ist weiterhin für die notwendige Trennung des Metallschmelzraumes und des sogenannten Zinkraumes zu sorgen. Bekanntlich muß sorgfältig darauf geachtet werden, daß Zink bzw. Zinkabfälle nicht in die Bleischmelzkessel gelangen, was sich am besten durch geeignete räumliche Trennung der Arbeitsräume erreichen läßt. Die Arbeitsplätze für die Fertigmacher, Richter, Graveure usw. sollten sich möglichst am Fenster befinden. Die notwendigen Arbeitsmaschinen, für die zweckmäßig elektrische Einzelantriebe zu wählen sind, sollen so angeordnet werden, daß sie von dem Arbeiter, ohne große Wege zu machen, benutzt werden können. So sollen die Schlagradpressen zum Hintergießen unter Druck, Gießmaschinen, Handgießapparate, Beschneidescheren usw. sich in unmittelbarer Nähe der Gießerei befinden, während die hydraulischen Prägepressen in der Nähe des Bäderraumes angeordnet werden müssen, damit ein unnötiges Transportieren der empfindlichen Matrizen vermieden wird. Eine genügende Anzahl von Ablegetischen mit Zinkblechbelag muß vorhanden sein.

## 2. Kupfergalvanoplastik.

### I. Anoden.

#### 1. Kupferanoden für galvanoplastische Zwecke.

Es ist selbstverständlich, daß man zur Aufrechterhaltung einer konstanten Badzusammensetzung nur reines Anodenmaterial verwenden soll. Da in der Galvanoplastik fast niemals unlösliche Anoden benutzt werden, so kommen nur Anoden aus ganz reinem Metall in Betracht. Allgemein gilt, daß man Anoden aus solchem Material verwenden soll, welches nach Möglichkeit (bei normalen Anodenstromdichten) den Metallgehalt des Elektrolyten in dem Maße zu ergänzen imstande ist, wie das Metall kathodisch zur Abscheidung gelangt.

Gewalztes Metall ist durchweg homogener und verträgt nur kleinere Stromdichten, während z. B. gegossenes Metall oder elektrolytisch hergestelltes infolge seiner größeren Oberfläche und der lockeren Struktur anodisch leichter gelöst wird und daher auch höhere Stromdichten an der Anode zuläßt. Dagegen bieten gewalzte Anoden den Vorteil, daß sie beim Auflösen weniger Metallschlamm geben als die kristallinischen Gußanoden. Die elektrolytisch hergestellten Anodenplatten, besonders das Elektrolytkupfer, stehen hinsichtlich ihrer Löslichkeit zwischen den gewalzten und den gegossenen Anoden.

Die im Teil II aufgestellten Richtlinien für die Einhängungsweise der Anoden bei Verwendung größerer Stromdichten, über die Wahl des Gefüges und im besonderen auch den Reinheitsgrad des Anodenmaterials gelten, soweit es sich um lösliche Anoden handelt, auch für die galvanoplastischen Prozesse. Ungeeignetes Anodengefüge und Fremdmetallbeimischungen können den Wirkungsgrad der Bäder herabsetzen.

Der Wirkungsgrad entspricht, wie auf Seite 18 ausführlich erläutert wurde, dem Quotienten aus der Menge des anodisch gelösten und der des kathodisch abgeschiedenen Metalls, also dem Quotienten aus der anodischen und der kathodischen Stromausbeute.

Die anodische Stromausbeute bezieht sich dabei nur auf die von der Anode abgelöste Metallmenge, soweit das Metall tatsächlich in die Ionenform übergeht, nicht aber auf Metallteilchen, die als Anodenschlamm zu Boden fallen.

Im vorliegenden Falle ist der Unterschied in der Größe des Wirkungsgrades dann besonders deutlich, wenn man einmal das Bad mit reinen und ein andermal mit unreinen, zinkhaltigen Kupferanoden betreibt. Solche, etwa mit 5% Zink versetzte, Kupferanoden könnten an sich ohne weiteres verwendet werden, weil der Strom zwar das Zink in der sauren Lösung anodisch auflöst, dieses Metall aber bei dem vorhandenen hohen Säuregrad und der bei der Kupferabscheidung üblichen niedrigen Badspannung nicht wieder an der Kathode abscheidet. Zum mindesten könnte in einem solchen Bade längere Zeit gearbeitet werden, ehe der Zinkgehalt des Elektrolyten die Abscheidung eines reinen gebrauchsfähigen Kupfers verhindern würde. Da an der Kathode nur Kupfer niedergeschlagen, an der Anode von der gleichen Strommenge aber weniger Kupfer nachgeliefert wird, muß mit der Zeit der Kupfergehalt im Bade abnehmen und der Zinkgehalt schließlich so weit anwachsen, daß eine einwandfreie Kupferabscheidung nicht mehr vor sich geht. Der Wirkungsgrad sinkt also immer stärker ab. An Hand der folgenden Zahlenbeispiele sollen beide Fälle veranschaulicht werden.

Als Versuchsbedingungen werden angenommen

| | |
|---|---|
| Badinhalt . . . . . . . . . . . . . . | 360 l |
| Stromstärke . . . . . . . . . . . . | 60 A |
| Arbeitszeit . . . . . . . . . . . . . . | 24 h/Tag. |

Nach der im Teil I gegebenen Ableitung errechnet sich die anodisch gelöste bzw. kathodisch abgeschiedene Metallmenge $G$ nach der Formel

$$G = Ae \cdot I \cdot t \cdot \eta_A \text{ (bzw. } \eta_K).$$

Der Wirkungsgrad $\eta_B$ ist dann nach dem oben Gesagten

$$\eta_B = \frac{Ae \cdot I \cdot t \cdot \eta_A}{Ae \cdot I \cdot t \cdot \eta_K} = \frac{\eta_A}{\eta_K} = \frac{p_A}{p_K}.$$

a) Im Falle reiner Anoden seien bei der Stromausbeutebestimmung gefunden worden

$$p_A = 99{,}9\%,$$
$$p_K = 98{,}5\%.$$

Daraus folgt

$$\eta_B = \frac{99{,}9}{98{,}5} = 1{,}014.$$

Die Tatsache, daß $\eta_B$ größer als 1 ist, bedeutet, daß anodisch mehr Metall in Lösung geht, als kathodisch abgeschieden wird. Die Lösung reichert sich demzufolge allmählich an Metall an.

Um diese Anreicherung zu berechnen, muß man sich, wieder nach der erwähnten Ableitung, auf die kathodische Stromausbeute beziehen, da die Anreicherung natürlich nicht dieselbe ist, wenn $p_A = 99{,}9\%$ und $p_K = 98{,}5\%$ oder $p_A = 49{,}95\%$ und $p_K = 49{,}25\%$ ist, obwohl der Wirkungsgrad in beiden Fällen gleich ist.

Ein Wirkungsgrad von 1,014% liegt 1,4% über dem Gleichgewichtszustand. Die Anreicherung beträgt demzufolge in einer beliebigen Zeit $\frac{1{,}4 \cdot 98{,}5}{100}$ % derjenigen Menge, die bei einem Wirkungsgrad von 1 in derselben Zeit abgeschieden worden wäre.

In unserem Beispiel heißt das

$$G = Ae \cdot I \cdot t \cdot \eta_K \cdot 0{,}014$$
$$= 1{,}186 \cdot 60 \cdot 24 \cdot 0{,}985 \cdot 0{,}014 = 23{,}55 \text{ g/24 h}.$$

Diese Menge verteilt sich auf 360 Liter, die Zunahme beträgt demnach **0,0654 g/l Kupfer in 24 Stunden.**

b) Infolge einer 5% betragenden Verunreinigung der Anoden mit Zink sei die anodische Stromausbeute $p_A$ zu 95% gemessen worden, während $p_K$ wiederum 98,5% beträgt.

$$\eta_B = \frac{95{,}0}{98{,}5} = 0{,}9644,$$

die Ionenzufuhr bleibt also 3,56% hinter der Abscheidung zurück.

$$G = Ae \cdot I \cdot t \cdot \eta_K \cdot 0{,}0356$$
$$= 1{,}186 \cdot 60 \cdot 24 \cdot 0{,}985 \cdot 0{,}0356 = 59{,}89 \text{ g/24 h}.$$

Dies ist die Abnahme für 360 Liter, daraus folgt

$$\frac{59{,}89}{360} = 0{,}1664 = \mathbf{0{,}17\ g/l\ Kupfer\ in\ 24\ Stunden.}$$

Nun enthalten aber die Anoden oft auch solche Verunreinigungen, die im Elektrolyten nicht gelöst werden und mit den abfallenden Metallkriställchen während der lösenden Stromarbeit ins Bad fallen. Diese bilden zusammen den Anodenschlamm, der um so fühlbarer wird, je konzentrierter die Lösung ist und je leichter diese Schlammpartikelchen in der Lösung suspendiert bleiben, bzw. je leichter bei bewegter Lösung diese abfallenden Schlammpartikeln aufgerührt werden können. Solche Verunreinigungen sind z. B. Blei und Mangan, die bei Kupfer- oder Zinkanoden als Superoxyd in den Anodenschlamm gehen, ferner Kohlenstoff bei Eisenanoden usw.

Um die Zusammensetzung des Bades möglichst konstant zu halten, muß man ferner große Flächen in das Bad bringen, so daß der Stromlinienfluß von den Anoden zu den Matrizen überall gleichmäßig ist und allseitig gleich starke Niederschläge erzeugt werden.

Die Anoden liefern auch bei höherer Stromdichte als die üblichen Kathodenstromdichten noch die theoretische Menge Kupfer, so daß also eine Verarmung an Kupfer in der Lösung nicht leicht eintreten kann, besonders wenn man die Lösung etwas anwärmt und bewegt. Für einen ununterbrochenen Betrieb ist es empfehlenswert, möglichst starke Anoden aus reinstem Kupfer zu verwenden. Das gewöhnlich im Handel vorkommende Kupfer enthält als Verunreinigungen geringe Mengen Blei, Zink, Arsen usw., und diese Verunreinigungen zeigen sich beim Gebrauch der Anoden dadurch, daß sich ihre Oberfläche mit einem schwarzen Überzug bedeckt, der allmählich abfällt und die Lösung verunreinigt. Wenn derartiger Anodenschlamm in den Niederschlag eingeschlossen wird, was besonders im bewegten Elektrolyten eintritt, so werden rauhe, ungleichmäßige Niederschläge erhalten. Ist man gezwungen, mit solchen nicht ganz reinen Anoden zu arbeiten, so bleibt nichts anderes übrig, als sie zeitweise aus dem Bad zu nehmen und mit einer Kratzbürste blank zu bürsten. Am besten eignen sich Elektrolytkupferanoden, ferner aus Abfällen von Elektrolytkupfer hergestellte Gußanoden, sogenanntes Feuerbuchskupfer, und gut ausgeglühte reine Kupferbleche aus Elektrolytkupfer. Solche Anoden bleiben kupferrot, zeigen höchstens einen braungelben Anflug von Kupferoxydul, der aber nicht zu Boden fällt und sich durch den Strom wieder auflöst. Die Entfernung der Anoden von den Kathoden beträgt gewöhnlich 5 bis 15 cm, bei voluminösen und stark profilierten Kathoden geht man bis zu 30 cm, um einen Niederschlag von möglichst gleichmäßiger Struktur und Stärke zu erhalten. Werden große hohle Gegenstände innen überkupfert oder auf großen hohlen Matrizen Kupfer niedergeschlagen (Teile von großen Statuen usw.), so hängt man zweckmäßig kugelförmige Kupferanoden in die Höhlung und sorgt für einen steten Austausch des Elektrolyten (Luft einblasen).

Vielfach werden die in Galvanoplastikanstalten vorkommenden Kupferabfälle (wie schlechte, unbrauchbare Galvanos, Anodenreste und ähnliches) in der Weise als Anoden verwendet, daß man sie in einen aus Hartgummi oder Blei angefertigten Anodenkasten mit perforierten Wänden einfüllt, wobei ein Bleiblech, an die Anodenstange gehängt, den Kontakt mit darin befindlichen Kupferstücken vermittelt. Auch ein durch Holz oder Bleirahmen versteiftes Gitter kann als Behälter für solche

Kupferreste zum Einhängen als Anode dienen. Hierbei ist es unvermeidlich, daß ein Teil des Anodenkupfers als Pulver ungelöst zu Boden sinkt, was besonders bei bewegten Bädern nachteilig ist. Wird dieser Bodenschlamm aufgewirbelt, so setzt er sich teilweise auf den eingehängten Gegenständen fest und ist die Ursache für rauhe, körnige und spießige Überzüge.

Über Kupferanoden und deren Verhalten während der Elektrolyse hat bereits v. Hübl eingehende Untersuchungen angestellt, und auch von F. Foerster liegen ausführliche Mitteilungen über die Zusammensetzung des Anodenschlammes in den Bädern vor.

Das Handelskupfer, welches nicht elektrolytisch dargestellt ist, enthält Beimengungen der verschiedensten Elemente, z. B. Au, Ag, As, Sn, Pb, Fe, Ni, S usw.

Aber auch das elektrolytisch hergestellte Kupfer, wenn es nicht gewalzt ist, liefert einen rötlichen Schlamm, der bereits im Jahre 1875 von F. Kick[1]) untersucht wurde, wobei festgestellt wurde, daß er aus 60% metallischem Kupfer und etwa 40% Kupferoxydul bestand.

v. Hübl teilte die Ansicht Kicks nicht, er schrieb:

„Wäre die Anschauung von F. Kick richtig, so müßte ein Teil der abgeschiedenen $SO_4$-Gruppe in Schwefelsäure und Sauerstoff zerfallen. Der Gehalt an freier Schwefelsäure müßte also nach längerem Gebrauche eines Bades zunehmen."

Die Menge des sich bildenden schwarzen Schlammes hängt fast nur von der Reinheit des Metalles ab und ist bei den gegenwärtig im Handel erhältlichen Kupfersorten gering. Meist scheidet sich eine weitaus größere Menge eines lichtbraunen Schlammes ab, welcher vollkommen frei von fremden Metallen gefunden wurde. Nach dem Auswaschen und Trocknen entsteht eine schwere, dichte, zerreibliche Masse, die unter dem Polierstahl leicht Kupferglanz annimmt. Unter dem Mikroskop bemerkt man mehr oder minder gut erhaltene Kupferkristalle.

Wiederholt angestellte Analysen ergaben, daß dieser Anodenrückstand fast nur aus reinem Kupfer besteht. Zur Bestimmung des etwa vorhandenen Sauerstoffs wurde nach einer von W. Hampe[2]) angegebenen Methode verfahren. Bei zwei Proben konnte kein Sauerstoff konstatiert werden, Kupferoxydul könnte daher höchstens spurenweise zugegen gewesen sein. Wird aber das Auswaschen und Trocknen des Kupferschlammes nicht mit der nötigen Vorsicht vorgenommen, so beginnt er sich gelblich zu färben, und dann lassen sich allerdings größere Mengen Oxydul nachweisen. So zeigte eine Probe eines zum Teil oxydierten Schlammes einen Gehalt von 4,7% Kupferoxydul.

Der Rückstand der Kupferanoden besteht somit lediglich aus mikroskopisch kleinen Kupferkristallen, welche die Eigenschaft haben, als negative Elektrode bei der Elektrolyse unverändert zu bleiben. Höchstwahrscheinlich befinden sie sich in einem Zustand der Passivität, welche durch eine unendlich dünne Oxydulschicht — die analytisch nicht mehr nachweisbar ist — bedingt wird. Daß gerade nur das elektrolytische Kupfer diese Erscheinung zeigt, läßt sich nur aus der eigentümlichen kristallinischen Struktur dieses Metalles erklären.

Dieser sich bildende Kupferschlamm ist für den Galvanoplastiker eine höchst unangenehme Erscheinung, da er namentlich eine Trübung in bewegten Bädern veranlaßt, sich in den Niederschlag einlagert, zu rauhen Schichten Veranlassung gibt und die Kohäsion des Metalles verringert. Aus diesem Grunde hat man auch für diese Anoden dem käuflichen gewalzten Plattenkupfer im allgemeinen den Vorzug gegeben.

---

[1]) Dinglers polytechn. J. 218 (1875) S. 1/12.
[2]) Z. anal. Chem. 13 (1874) S. 202 (176/234).

Alle bisher gemachten Bemerkungen über den Anodenschlamm beziehen sich auf saure Kupferbäder. Bei Anwendung von neutralen Bädern kann man dagegen, besonders bei hohen Stromdichten, die Oxydulbildung tatsächlich beobachten. Die Anode nimmt in diesem Falle an einzelnen Stellen eine deutlich rotgelbe Farbe an, und das Bad zeigt unter diesen Umständen nach der Elektrolyse eine Änderung seines Säuregehaltes.

Auch F. FOERSTER fand geringe Mengen von Kupferoxydul. Dagegen beobachtete er bei erhöhter Temperatur eine bedeutende Vermehrung des Anodenschlammes, besonders dann, wenn die Kupferanode (es wurde gewalztes Kupfer verwendet) in Pergamentpapier eingehüllt wurde. Der Anodenschlamm bestand ebenfalls aus kleinen Kriställchen reinen Kupfers.

FOERSTER erklärte die Bildung dieser Kriställchen in der Weise, daß durch die Anodenumhüllung mit Pergamentpapier naturnotwendig die Konzentration innerhalb der Umhüllung steigen muß und damit die Tendenz des Anodenkupfers entsteht, einwertige Cu-Ionen in die Lösung zu senden, wodurch in der unmittelbaren Nähe der Anode Kupfersulfat entsteht.

$$Cu^{\cdot} + \oplus = Cu^{\cdot\cdot},$$
$$Cu^{\cdot\cdot} + Cu + SO_4'' = Cu_2SO_4,$$
$$Cu_2SO_4 = CuSO_4 + Cu.$$

Neuere Arbeiten von H. J. READ und A. K. GRAHAM[1]) beschäftigen sich mit der Untersuchung der in sauren Kupferbädern an den Elektroden entstehenden Filme auf ihre Zusammensetzung bei verschiedenen Stromdichten, Kupfer- und Säurekonzentrationen und Temperaturen, auf die hier nur verwiesen werden kann.

## 2. Form der Anoden für galvanoplastische Zwecke.

Im allgemeinen werden die Anoden in Form dicker Platten zweckmäßig in einer Stärke von 1–2 cm benutzt, die man zwecks gleichmäßiger Abnutzung von Zeit zu Zeit wendet. Zum Aufhängen dienen angenietete Kupferstreifen, Kupferhaken oder, besser noch, Sparanodenhalter, die eine fast restlose Ausnutzung des Anodenmaterials ermöglichen.

Auf Grund amerikanischer Praxis werden diese Anoden vielfach in Knüppel- oder Keulenform gewählt, veranlaßt durch die Beobachtung, daß die Anoden am Rande, also an den Kanten stärker als in der Mitte angegriffen werden.

Zu gleichem Zweck dient auch eine Anodenform, wie sie Abb. 665 zeigt.

Ein anderer amerikanischer Vorschlag geht dahin, perforierte Körbe aus nichtleitendem Material oder Spiralkörbe daraus zu verwenden, die als Träger für das eingefüllte kugelförmig gegossene Anodenmaterial dienen, ein Weg, den M. KUGEL und C. STEINWEG früher schon vorgeschlagen hatten, von dem Gedanken ausgehend, daß es nicht möglich ist, galvanoplastische Niederschläge gleichmäßiger Stärke oder an bestimmten Stellen verstärkt auf unregelmäßig geformten Gegenständen zu erzeugen, wenn man als Anoden das im Handel als Blechschnitzel, Granalien, Würfel oder in irgendwelcher anderen Form vorkommende Rohmaterial benutzt. Für unregelmäßig geformte Gegenstände sind flache Anoden oder in flache Anodenkästen eingepackte Rohmaterialanoden ungeeignet, wenn man einen gleichmäßig starken Niederschlag oder an bestimmten Stellen eine Verstärkung des Niederschlages erzeugen will, besonders wenn diese von der Anode weiter entfernt sind als die benachbarten, welche den normalen Niederschlag erhalten sollen. Um dies jedoch zu bewirken, d. h. um einen gleichmäßig oder an bestimmten Stellen verstärkten Nieder-

[1]) Trans. electrochem. Soc. 78 (1940) Vordr. 1.

schlag auf unregelmäßig geformten Gegenständen zu erzielen, wurde für gewöhnlich die Anode entsprechend der Form der Kathodenoberfläche gegossen oder sonstwie mechanisch hergestellt. Solche Anoden haben aber den Nachteil, daß ihre Herstellung wesentlich teurer kommt und ihre Benutzung nur für kurze oder zumindest begrenzte Zeit stattfinden kann. Soll z. B. der Niederschlag an einer bestimmten Stelle stärker hergestellt werden, so muß dieser Stelle gegenüber die Anode vorspringen. Ein solcher Anodenvorsprung wird naturgemäß durch den Strom mehr als die benachbarten entfernteren Stellen angegriffen. Der Vorsprung verflacht, und mit dieser Verflachung verringert sich auch die zu erzielende Wirkung. Durch die Anodenform, welche KUGEL und STEINWEG patentiert wurde[1]), sollen diese angegebenen Nachteile vermieden werden.

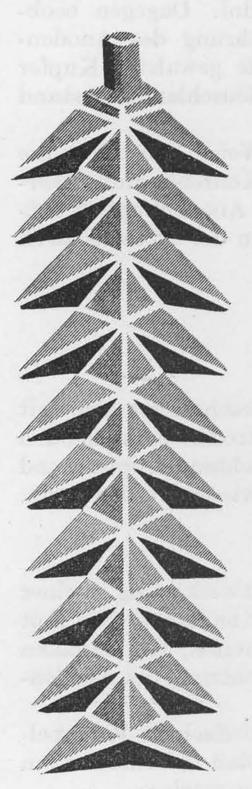


Abb. 665.

Diese Anode besteht aus einem dünnen Hohlkörper aus widerstandsfähigem Material, welcher entsprechend der Oberfläche des galvanoplastisch darzustellenden Gegenstandes gestaltet ist, und dessen nach der Kathode zu liegende Flächen durchlocht bzw. gitter- oder rostartig durchbrochen sind. Der so gebildete Hohlkörper wird mit dem Rohmaterial gefüllt, welches vermöge seiner losen Verteilung seinem Verbrauch entsprechend nachzurücken imstande ist.

Auf diese Weise wird ein stets gleichbleibender Abstand zwischen der Kathode und dem wirksamen Anodenmaterial während des ganzen Niederschlagsprozesses gesichert und folglich auch die gleichmäßige Stärke des Niederschlages an allen Stellen gewährleistet. Dabei wird gleichzeitig die Verwendung eines beliebig geformten Rohmaterials möglich. In der Abb. 666 ist ein vertikaler Durchschnitt einer derartigen Form gezeigt, welche die Ausführung solcher Anoden veranschaulichen soll.

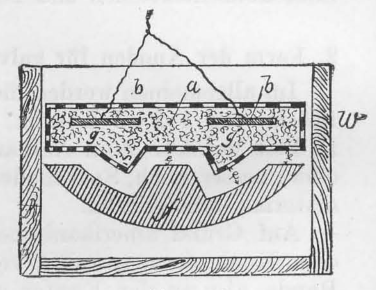



Abb. 666.

*W* ist die mit dem Elektrolyten gefüllte Wanne, *f* zeigt die Kathode bzw. den auf der der Anode zugekehrten Fläche zu überziehenden Gegenstand, bei welchem die zu überziehende Seite mit stärkeren Linien kenntlich gemacht ist. *a* zeigt den Hohlkörper für das aufzunehmende Anodenmaterial, dessen Wandung auf der stromabgebenden Seite durchlöchert ist, und der entsprechend der Kathodenoberfläche so geformt ist, daß der Abstand *e* von letzterer überall annähernd gleich ist. *gg* bezeichnen die Metallschnitzel, welche sich in dem Anodenkörper befinden, *bb* sind Blechstreifen, welche zur Ableitung des Stromes dienen und die innerhalb der Metallschnitzel liegen. Diese Streifen bestehen zweckmäßig aus dem gleichen Metall wie die Füllung des Anodenkörpers, da sie, inmitten der Granalien befindlich, vom Strome nicht wesentlich angegriffen werden. Es kann immer wieder derselbe Mantel benutzt werden, wenn der gleiche Gegenstand erzeugt werden soll. Die Anwendung einer solchen Anode ermöglicht ferner, den Elektrodenabstand sehr

[1]) DRP. 113871 vom 22. 12. 1899.

klein zu wählen und damit an Strom und Kraft zu sparen. In manchen Fällen empfiehlt es sich, an Stelle eines einzigen zusammenhängenden Anodenkörpers mehrere kleinere anzuwenden, um sie der Form des zu überziehenden Gegenstandes in einfacher Weise anzupassen.

Der Anodenkasten kann entweder aus einem gegen den Elektrolyten indifferenten Isolierstoff, z. B. Hartgummi, Glas und dergleichen, bestehen oder aber aus einem beliebigen Metall, sofern dasselbe vom Strom nicht angegriffen wird.

Der Patentanspruch lautet: Anodenträger mit durchbrochenen Wandungen für galvanische Bäder, in welchem Metallstückchen irgendwelcher Form und in beliebiger Lage lose eingebettet liegen, so daß gemäß des Verbrauches ein stetes Nachrutschen des Metalles stattfinden kann, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger aus einem der Form der Kathodenoberfläche entsprechenden Hohlkörper gebildet wird, wodurch der Abstand von der zu überziehenden Kathodenfläche an allen Stellen nahezu gleich und hinreichend klein gemacht werden kann, um einen gleichmäßig starken Niederschlag auf der Kathodenfläche zu erzielen.

### 3. Umhüllung der Anoden, Anwendung von Diaphragmen.

In der Galvanoplastik ist es vielfach notwendig, den von den Anoden stammenden Anodenschlamm durch geeignete Umhüllungen aus der Lösung fernzuhalten. Für diesen Zweck sind nur solche Stoffe zulässig, welche genügend durchlässig sind, damit nicht innerhalb der Umhüllung die Lösung zu hoch konzentriert und durch Auskristallisieren von Salzen der Stromübergang behindert wird. Je höher die angewandte Stromdichte bei galvanoplastischen Vorgängen ist, um so mehr Metallschlamm bildet sich an den Anoden, und es muß für jedes Anodenmaterial bei der angewendeten Stromdichte und Temperatur dasjenige Material ausfindig gemacht werden, welches bei genügender Durchlässigkeit noch die erforderliche Dichte besitzt, um die Unreinheiten zurückzuhalten.

Der Anodenschlamm kann, wie bereits erwähnt, sowohl durch dauernde Filtration wie auch dadurch unschädlich gemacht werden, daß man die Anoden mit genügend durchlässigem Filtermaterial umgibt. Als solches eignen sich gut ausgekochte Leinwand, Flanell, Seide, Pergamentpapier, Asbestgewebe und dergleichen. Neuerdings werden für diesen Zweck auch Gewebe aus Glas und säurefesten Kunststoffäden, z. B. Mipolam, benutzt. Diese Umhüllungen sind meist nur beschränkt haltbar und besonders empfindlich gegen abfallende Stücke des Anodenmetalles. Sie zerreißen leicht, und man muß in solchen Fällen den Elektrolyten völlig filtrieren.

Wenn man nicht unlösliche Anoden wählt und den normalen Metallgehalt durch lösliche Metalloxyde oder -carbonate wiederherstellt, bleibt für größere Betriebe nur die Anwendung der Diaphragmen zwischen Anoden und Kathoden noch möglich. Wir haben ausgezeichnete Diaphragmenmaterialien, wie Ton, Asbest, Zement, Kieselgur und dergleichen, zur Verfügung, aus denen man nicht nur Diaphragmenplatten, sondern auch viereckige Kästen und Zylinder herstellt. Der Zweck solcher Diaphragmen ist in unserem Falle lediglich das Zurückhalten des Anodenschlammes in der Nähe der Anoden, so daß der die Kathoden umgebende Elektrolyt frei von solchen in der Lösung suspendierten Substanzen bleibt. Die Diaphragmenwände müssen jedoch für den Elektrolyten selbst möglichst durchlässig sein, also viele kleine Kanäle besitzen, die die Porosität bedingen. Ist die Wand des Diaphragmas zu dicht, so kann leicht der Fall eintreten, besonders bei größeren Stromdichten oder kleinen Anodenräumen, daß der Elektrolyt im Anodenraum sich derart konzentriert, daß an der Diaphragmenwand und an den Anoden Kristalle ausfallen, wodurch der Stromdurchgang erschwert wird. Je leichter der Elektrolyt und je

hygroskopischer die im Elektrolyt enthaltenen Salze sind, desto weniger leicht tritt eine solche Kristallausscheidung ein.

Von außerordentlicher Bedeutung ist aber die Porosität der Diaphragmenwände für den elektrischen Widerstand, der sich durch die Verengung des Weges für die Stromlinien zwischen Anoden und Kathoden ergibt, wenn man zwischen die Elektroden solche Diaphragmenwände schaltet.

Dieser Widerstand unterliegt den gleichen Gesetzmäßigkeiten wie jeder andere Widerstand. Zu beachten ist jedoch, daß nicht die Abmessungen des Diaphragmas in die Formel eingesetzt werden dürfen, sondern daß die (angenommene) Länge der Poren und das Porenvolumen zu berücksichtigen sind. Die abgewandelte Widerstandsformel wurde im Teil I[1]) ausführlich entwickelt. An dieser Stelle ist auch ein Beispiel für den Spannungsverlust im Diaphragma durchgerechnet.

## II. Badgefäße.

Als Behälter für Kupfergalvanoplastikbäder dienen solche aus Steinzeug, ferner gemauerte Wannen mit säurefesten Platten ausgelegt, Holzwannen mit Bleiblech ausgelegt, Wannen aus Haveg-Material oder eiserne Wannen, die mit Hartgummi oder geeigneten Kunststoffen, z. B. Vinidur, ausgekleidet sind. Bei den vielfach benutzten ausgebleiten Holzwannen ist zu beachten, daß die Nähte der Bleiauskleidung nicht mit Zinn oder Zinnlot, sondern mit reinem Blei verlötet werden. Außerdem ist es zweckmäßig, um die Mittelleitung der Bleiauskleidung auszuschalten, Schutzwände aus Holz, Glas oder anderem nichtleitendem Material anzubringen. Wird Holz für diesen Zweck verwendet, so muß es vorher in verdünnter Schwefelsäure gut ausgekocht werden, damit nicht später störende organische Substanzen in den Elektrolyten gelangen können. Hartgummierte Wannen, die sich in den letzten Jahren in ausgedehntem Maße für die Zwecke der Kupfergalvanoplastik eingeführt haben, sollen vor ihrer Verwendung gründlich mit Sodalösung ausgekocht werden, damit nicht auf der Oberfläche haftendes Fett und dergleichen später den Elektrolyten verunreinigen kann.

Man hat auch die abgeformten Teile derart zusammengestellt, daß sie einen Teil der Wandung der Gefäße bilden, in denen sich das galvanoplastische Bad befindet. Diesen originellen Weg hat G. Rosenqvist in Pittsburgh[2]) neu aufgegriffen, indem er die abgeprägten Formen als Vertiefungen in die Wannenwand einsetzt. Hierbei wird über die innere Seite der Wand ein Futter gespannt, wie z. B. Gummituch oder dergleichen, das jedoch mit entsprechend umgrenzten Löchern versehen ist. Dieses Futter soll gleichzeitig als Abdichtung der Wände gegenüber dem Gefäßgestell dienen, wie auch jene Teile der Wände schützen, die nicht vertieft sind, also keine Formen aufnehmen, so daß sich dort kein Niederschlag bilden kann.

Das Verfahren umfaßt folgende Patentansprüche:

1. Einrichtung zur Herstellung von plattenähnlichen, gegebenenfalls etwas gewölbten Gegenständen durch elektrolytische Ablagerung von Metall an einer metallischen Form, dadurch gekennzeichnet, daß an dem Gefäßgestell lösbar befestigte Wände Vertiefungen aufweisen, welche die Formen bilden, wobei ein dehnbares, über die innere Seite der Wände gespanntes und an den Vertiefungen mit entsprechenden Löchern versehenes Futter sowohl die Abdichtung der Wände gegenüber dem Gefäßgestell übernimmt, als auch die Teile der Wände, die nicht mit einem Metallniederschlag versehen werden sollen, vom Elektrolyten freihält.

2. Einrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wände mit die Vertiefungen umgebenden Nuten versehen sind und die Löcher in dem nachgiebigen Material etwas kleiner als die Vertiefungen sind, damit durch den Druck des Bades das nachgiebige Material in die Nuten und etwas in die Vertiefungen hineingedrückt wird.

---

[1]) Siehe S. 26. — [2]) DRP. 530605 vom 25. 10. 1929.

3. Einrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die die Vertiefungen umgebenden Nuten mit nach auswärts führenden Ablaufkanälen verbunden sind.

4. Einrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die das Gefäß bildenden Metallplatten durch obere und untere mit Flanschen versehene Halterrahmen gegen senkrechte Eckpfosten gehalten werden.

## III. Elektrolyte.

### 1. Grundsätze für die Elektrolyte der Kupferplastik.

Die in Gebrauch befindlichen Kupfergalvanoplastikbäder besitzen im allgemeinen noch die altherkömmlichen Gehalte an Kupfersulfat und Schwefelsäure. v. Hübls und Foersters Arbeiten bildeten die Grundlage für die Galvanoplastik des Kupfers[1]).

Die neueren Arbeiten beziehen sich zumeist auf die Beschleunigung in der Herstellungsweise des Kupferniederschlages, und es wurde unter Zugrundelegung der früheren Arbeiten von C. Polenz[2]) und des Verfassers das galvanoplastische Kupferbad in der Weise modifiziert, daß eine wesentliche Beschleunigung der Niederschlagsarbeit ohne Gefährdung der Qualität des Niederschlages ermöglicht wurde.

Während man sich für galvanotechnische Zwecke meistens eines cyanidischen Kupferbades bedient, verwenden wir in der Galvanoplastik bekanntlich eine Lösung, welche Kupfersulfat und mehr oder weniger viel freie Schwefelsäure enthält. Wir sind also nicht an die Verwendung eines komplexen Kupfersalzes (Cyankupferkalium) gebunden, da die als Matrizen eingehängten Objekte, graphitierte Wachsabdrücke, versilberte und jodierte oder geschwefelte Kupferplatten oder andere Metallplatten, infolge ihrer geringeren Lösungstension als elektronegativere Substanzen nicht mit der Kupfersulfatlösung reagieren können.

Der Zusatz von Schwefelsäure hat neben der Erzielung einer besseren Leitfähigkeit den Hauptzweck, die Kupferabscheidung auf sekundärem Wege herbeizuführen, wodurch das Kupfer homogener und zäher gemacht und zum Weiterwachsen auf graphitierten Flächen veranlaßt wird. Die Schwefelsäure ist in wäßriger Lösung sehr stark dissoziiert und ergibt ein sehr hohes Leitvermögen. Durch die leichte Ionisierbarkeit der Schwefelsäure ist es möglich, die Spaltung des Kupfersulfates in seine Ionen in der mit Schwefelsäure versetzten Lösung zurückzudrängen. Das Kupfersulfat wird in einer solchen Lösung keinen oder nur sehr geringen Anteil an der Stromleitung im Bad übernehmen, die fast ausschließlich von der Schwefelsäure bewirkt wird.

Die an der Kathode, also an der eingehängten Ware, sich entladenden Kationen sind Wasserstoffionen der Schwefelsäure, welche Kupfer aus dem Bad auf sekundärem Weg abscheiden. Hierbei wird wenig oder fast kein Wasserstoff von dem abgeschiedenen Kupfer okkludiert, wie dies im cyanidischen Kupferbad der Fall ist. Aus diesem Grunde sind auch die aus schwefelsaurer Lösung erzielbaren Niederschläge duktiler und weicher.

Eine brauchbare alte Zusammensetzung für ein Kupferplastikbad ist folgende:

| | |
|---|---|
| Kupfersulfat, krist. | 200 g/l |
| Schwefelsäure (arsenfrei) 66° Bé | 30 g/l |
| Konzentration | 17° Bé |
| Spezifischer Badwiderstand | 0,93 Ω · dm |
| Temperaturkoeffizient | 0,0112 |
| Stromausbeute | 100% |
| Spannung | siehe Tabelle. |

[1]) Vgl. auch H. D. Holler und E. L. Peffer: Bull. Bur. Stand. 13 (1916/17) S. 273/81.

[2]) G. Langbein: Metallniederschläge (SV.) S. 471.

| Stromdichte A/dm² | Temperatur °C | Elektrodenabstand $l$ in cm | | | Temperatur °C | Elektrodenabstand $l$ in cm | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 15 | 10 | 5 | | 15 | 10 | 5 |
| 1 | 20 | 1,73 | 1,2 | 0,7 | 60–57 | 1,25 | 0,8 | 0,45 |
| 2 | | 3,27 | 2,35 | 1,33 | | 2,5 | 1,6 | 0,9 |
| 3 | | 5,0 | 3,53 | 2,0 | | 3,7 | 2,45 | 1,3 |
| 4 | | 6,5 | 4,7 | 2,62 | | 4,95 | 3,25 | 1,7 |
| 5 | | | 5,8 | 3,20 | | 6,15 | 4,05 | 2,1 |
| 6 | | | 6,95 | 3,80 | | | 4,85 | 2,55 |
| 7 | | | | 4,52 | | | | 2,95 |
| 8 | | | | | | | 6,0 | 3,35 |

| Stromdichte A/dm² | Temperatur °C | Elektrodenabstand $l$ in cm | | | Temperatur °C | Elektrodenabstand $l$ in cm | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 15 | 10 | 5 | | 15 | 10 | 5 |
| 1 | 50–47 | 1,3 | 0,85 | 0,5 | 40–37 | 1,4 | 0,95 | 0,45 |
| 2 | | 2,5 | 1,7 | 0,95 | | 2,75 | 1,90 | 1,0 |
| 3 | | 3,7 | 2,6 | 1,40 | | 4,1 | 2,85 | 1,5 |
| 4 | | 5,0 | 3,4 | 1,90 | | 5,5 | 3,80 | 2,0 |
| 5 | | 6,2 | 4,3 | 2,35 | | 7,0 | 4,75 | 2,5 |
| 6 | | | 5,1 | 2,85 | | | 6,5 | 3,0 |
| 7 | | | | 3,30 | | | | 3,5 |
| 8 | | | 6,7 | 3,85 | | | | 4,0 |

Abb. 667 zeigt die graphische Darstellung der Abhängigkeit der Badspannung von der Stromdichte bei verschiedenen Temperaturen.

Bei der Herstellung des Kupfergalvanoplastikbades ist auf die Qualität des verwendeten Kupfervitriols zu achten, welche sehr verschieden ist, da es zuweilen mit Zink, Arsen, namentlich aber mit Eisen mehr oder weniger verunreinigt ist. So wird z. B. ein Kupfervitriol für Agrikulturzwecke mit ganz bedeutenden Beimengungen von Eisenvitriol zu sehr billigen Preisen gehandelt. Dem Aussehen nach ist die Minderwertigkeit kaum erkenntlich, der Chemiker wird aber leicht feststellen können, welche Verunreinigungen darin enthalten sind. Zink und Arsen kann man in dem durch Einleiten von Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlag nachweisen; den Eisengehalt kann sogar der Laie in der Weise feststellen, daß er etwa 25 g Kupfervitriol in 50 g Wasser löst, 100 g Salmiakgeist zusetzt und die tiefblau gewordene Lösung filtriert.

Bleibt im Filter ein rostbrauner Niederschlag zurück, so ist das Kupfervitriol eisenhaltig. Eine Spur von Eisen ist auch bei dem technisch reinen Kupfervitriol unvermeidlich. Man wird bei der vorstehend erwähnten Probe kaum einen merklichen Rückstand wahrnehmen, der ohne Nachteil ist. Sind aber die Verunreinigungen so bedeutend, daß sie mehrere Prozente betragen, dann ist es bedenklich, solche Qualitäten zu verwenden. Ähnlich verhält es sich mit der Schwefelsäure; auch diese ist manchmal mit Blei, Antimon, Arsen verunreinigt. Am besten verwendet man chemisch reine Schwefelsäure.

Die Bereitung des Kupferplastikbades erfolgt in der Weise, daß man das Badgefäß erst mit Wasser füllt, dann die bestimmte Menge Schwefelsäure zusetzt, und zwar sehr langsam und vorsichtig, weil sich dabei das Wasser ganz bedeutend erwärmt und das Badgefäß, wenn es aus Steinzeug besteht, leicht springen könnte.

Man gießt deshalb die Schwefelsäure in einem ganz dünnen Strahl hinein und rührt gleichzeitig das Wasser tüchtig um. Erwärmt sich die Mischung allzusehr, so läßt man die Lösung erst abkühlen, bevor man das restliche Quantum der Schwefelsäure zugießt. Da sich das Kupfervitriol schwer löst, so ist es am besten, dasselbe in Steinzeugsiebe zu geben und diese an einer Stange, welche man über den oberen Rand der Wanne legt, an der Oberfläche des Wassers einzuhängen. Wenn man fleißig umrührt, so wird die Auflösung rasch fortschreiten.

Die Konzentration der Bäder, wie sie in der Praxis benutzt werden, beträgt gewöhnlich 17–22° Bé.

Für die Kupfergalvanoplastik wird im allgemeinen dieses Bad genügen, weil man durch geeignete Stromregulierung fast alles das erzielen kann, was manche Autoren durch besondere Badzusammensetzungen zu erreichen suchen. Allgemein gilt, daß das Korn des Kupferniederschlages um so feiner ist, je größer die angewandte Stromdichte bei sonst gleichen Verhältnissen ist. Da bei größerer Stromdichte die Kupferabscheidung rascher erfolgt, die Stromdichte aber von der Badspannung und dem spezifischen Badwiderstand abhängt, welcher jedoch nicht geändert werden soll, so reguliert man die Stromdichte, indem man die Badspannung variiert. Es ist bekannt, daß ein größerer Schwefelsäuregehalt im Bade unter sonst gleichen Umständen ein härteres, spröderes Kupfer erzeugt. Aus diesem Grunde ist es auch erklärlich, daß manche Galvanoplastiker Bäder verschieden stark ansäuern. Die Kupfergalvanoplastik wird vorwiegend in kalten oder mäßig angewärmten Bädern betrieben. Für besondere Zwecke jedoch, wenn man rasch ein bestimmtes Quantum Kupfer niederschlagen will, greift man zu warmen Bädern. Selbstverständlich müssen die Kathoden die erhöhte Temperatur vertragen. Es scheiden dann naturgemäß gewachste Formen oder solche aus niedrig schmelzendem Prägewachs aus.

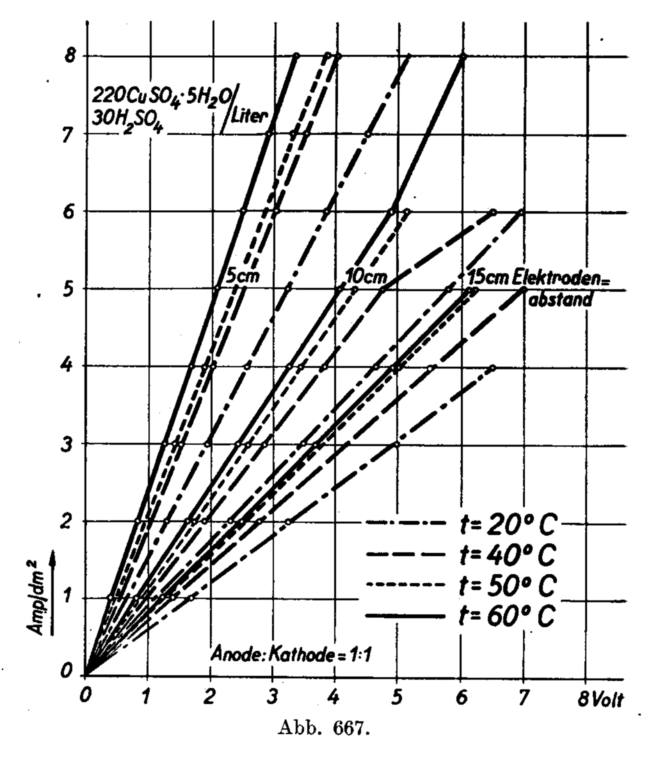



Abb. 667.

## 2. Schnellgalvanoplastik.

Trotzdem aus den Veröffentlichungen v. HÜBLS[1]) lange bekannt war, daß bei Anwendung eines kleineren Säuregehaltes und Vergrößerung der Metallkonzentration im Bade höhere Stromdichten zulässig sind, wurden diese Möglichkeiten, den Niederschlagsvorgang zu beschleunigen, eigentümlicherweise erst sehr spät in

[1]) Druckplatten (SV.).

die Praxis eingeführt. Bahnbrechend in dieser Richtung waren die Arbeiten von C. Polenz[1]). Ihm gelang es zuerst, mit Stromdichten von 5 A/dm² und darüber zusammenhängendes Kupfer in brauchbarer Form abzuscheiden. Das Polenzsche Bad hat ein spezifisches Gewicht von 25° Bé und arbeitete bei Temperaturen von 26–28° unter Bewegung der Lösung durch ein Rührwerk.

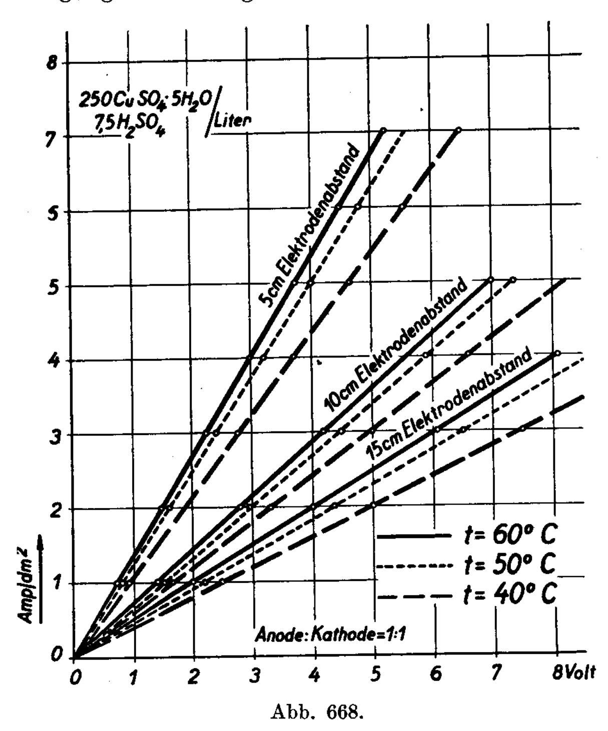



Abb. 668.

Kurz darauf fand Verfasser vollkommen unabhängig davon die unter dem Namen Schnellgalvanoplastikbad bekanntgewordene Badvorschrift:

| | |
|---|---|
| Kupfervitriol, krist. | 250 g/l |
| Schwefelsäure, konz. rein | 7,5 g/l |
| Konzentration | 19,5° Bé |
| $p_H$-Wert | 2,8 |
| Spezifischer Badwiderstand | 1,6 Ω · dm |
| Temperaturkoeffizient | 0,0096 |
| Stromausbeute | 100% |
| Spannung | siehe Tabelle. |

Im Interesse des besseren Zugehens der Schriftformen und tieferen Formen ist ein Zusatz von Alkohol (10 g/l) empfehlenswert.

Abb. 668 zeigt die graphische Darstellung der Abhängigkeit der Badspannung von der Stromdichte im Schnellgalvanoplastikbad bei verschiedenen Temperaturen.

Die Elektrodenentfernung wird meistens geringer als 15 cm genommen, und zwar bei Buchdruckklischees und flachen Matrizen 6–8 cm. Selbstredend verringert sich dann die Badspannung entsprechend, was bei den üblichen großen Stromdichten für den Energieaufwand von großer Wichtigkeit ist.

[1]) G. Langbein: Metallniederschläge (SV.) S. 471.

| Stromdichte A/dm² | Temperatur 60–57° Elektrodenabstand $l$ in cm | | | 50–47° Elektrodenabstand $l$ in cm | | | 40–37° Elektrodenabstand $l$ in cm | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 15 | 10 | 5 | 15 | 10 | 5 | 15 | 10 | 5 |
| 1 | 2,0 | 1,35 | 0,75 | 2,2 | 1,5 | 0,8 | 2,5 | 1,7 | 0,95 |
| 2 | 4,0 | 2,70 | 1,5 | 4,4 | 2,9 | 1,6 | 5,0 | 3,3 | 1,50 |
| 3 | 6,10 | 4,10 | 2,25 | 6,5 | 4,5 | 2,4 | 7,5 | 5,1 | 2,85 |
| 4 | 8,10 | 5,5 | 3,00 | 9,0 | 5,9 | 3,2 | | 6,65 | 3,75 |
| 5 | | 7,0 | 3,75 | | 7,4 | 4,0 | | | 4,70 |
| 6 | | | 4,50 | | | 4,8 | | | 5,60 |
| 7 | | | 5,25 | | | | | | 6,50 |
| 8 | | | | | | | | | |
| 9 | | | 6,60 | | | | | | |

### 3. Einfluß der Temperatur.

Durch die Erhöhung der Temperatur des Elektrolyten kann man eine ganz bedeutende Steigerung des zulässigen Stromdichtemaximums erzielen, da in heißer Lösung (über 40°) die Kupferfällung auch bei erhöhter Stromdichte noch einwandfrei erfolgt und in einer erwärmten Lösung sich ganz bedeutend mehr Kupfervitriol lösen läßt als in kalter Lösung. Jede Steigerung des Kupfergehaltes der Lösung schiebt aber wieder das zulässige Stromdichtemaximum nach oben, so daß man in solchen Bädern selbst Stromdichten von 15 A/dm² anwenden kann.

Je höher man mit der Stromdichte in den Kupfergalvanoplastikbädern geht, desto mehr neigen die Niederschläge zur Bildung von Randknospen. Es kann dies so weit gehen, daß sich feinästelige Gebilde an den Rändern bilden, die sich bei der geringsten Bewegung der Lösung oder der Kathoden ablösen und auf den Boden der Bottiche fallen. Wird dann z. B. durch Einblasen von Preßluft derartig fein verteiltes Kupfer an die Kathode geschleudert, so nehmen diese Teilchen bei der höheren Stromdichte als besonders exponiert einen großen Teil des Stromes weg und beeinträchtigen so, indem sie sich durch das sich ausscheidende Kupfer rasch vergrößern, das Dickenwachstum der auf der Kathodenfläche sich abscheidenden Kupferhaut. Verfasser hat Fälle beobachten können, wo auf solche Weise mehr als 40% der Stromarbeit an der Kathode durch abfallendes Kupfer verlorengingen.

Bei der Erwärmung des Elektrolyten ist in Betracht zu ziehen, daß durch die Jouleѕche Wärme eine wesentliche Temperatursteigerung eintritt, die in manchen Fällen eine zusätzliche Kühlung erforderlich macht. Diese erfolgt meistens mit Bleirohren, die am Boden der Wanne verlegt und mit Kühlwasseranschluß versehen sind. Zur Vereinfachung kann man jedoch auch die zur Erwärmung dienenden Bleirohrschlangen mit einem Doppelanschlußventil versehen, so daß man nach Bedarf das Bad heizen oder kühlen kann, wofür auch automatische Vorrichtungen benutzt werden können. Bei kleineren oder mittleren Anlagen ist es jedoch einfacher, die Wanne bzw. die Elektrolytmenge so reichlich zu bemessen, daß die Erwärmung durch die Joulesche Wärme nicht so groß wird. Diese Wärme ist der Gegenwert für die darin aufgebrauchte elektrische Energie und ist proportional dem Badwiderstand, dem Quadrat der angewandten Stromstärke und der Elektrolysendauer. Genaueres hierüber ist im Teil I[1]) ausgeführt.

[1]) Siehe S. 16/7.

Das Schnellgalvanoplastikverfahren eignet sich besonders für flache Formen, wie sie im Buch- und Illustrationsdruck vorkommen, sowie für flache Formen in der Reproduktionstechnik und Prägedruckplatten, z. B. zum Druck von Banderolen, Zigarrenbändchen und dergleichen.

**4. Steigerung der Niederschlagsarbeit durch Verwendung besonderer Elektrolyte oder Zusätze.**

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, an Stelle des schwefelsauren Kupfergalvanoplastikbades auch andere Kupfersalzlösungen für die Schnellgalvanoplastik heranzuziehen. So wird von M. SCHLÖTTER die Verwendung von Kupfersalzen der Benzoldisulfosäure vorgeschlagen[1]). Der Patentanspruch lautet:

„Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Schwermetallen aus Bädern, die nebeneinander organische und anorganische Salze dieser Metalle enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß Bäder verwendet werden, in denen das Verhältnis aromatischer Sulfosäuren zur anorganischen Säure in den Salzen des abzuscheidenden Metalls etwa 2:1 ist, die aromatische Sulfosäure also etwa das Doppelte der anorganischen Säure beträgt."

Auch die Verwendung von Perchloratlösungen, wie sie aus der elektrolytischen Bleiraffination bekannt sind, ist Gegenstand einer Patentanmeldung[2]), und zwar mit folgenden Ansprüchen:

1. Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Kupfer aus wäßrigen Kupfersalzlösungen unter Verwendung löslicher Anoden, dadurch gekennzeichnet, daß als Elektrolyt wäßrige Kupferperchloratlösungen, denen Überchlorsäure zugesetzt ist, verwendet werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Elektrolyse sehr hohe Stromdichten, etwa 2000–3000 $A/m^2$, angewendet werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Perchlorsäure enthaltendes Bad angewendet wird, in dem das Kupferperchlorat ganz oder teilweise durch andere Kupfersalze, z. B. sulfosaure Kupfersalze, ersetzt ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß dem Kupferbade kapillaraktive Substanzen, z. B. Phenole, zugesetzt werden.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß dem Kupferbade Kolloide, z. B. Gelatine, zugesetzt werden.

Besonders bemerkenswert ist also hier das Bestreben, durch Verwendung leichtlöslicher Kupfersalze und Anwendung hoher Metallkonzentrationen im Elektrolyten die Anwendung besonders hoher Stromdichten zu ermöglichen, wobei diese Aufgabe dadurch zu lösen versucht wird, daß man die Bildung von Cuproionen vermeidet und Kupfersalze verwendet, deren Anionen nur Verbindungen des zweiwertigen Kupfers bilden, z. B. Kupferperchlorat.

In der gleichen Richtung liegen die Versuche, die in den Laboratorien der Langbein-Pfanhauser Werke A.-G. gemacht worden sind, und die zu einer Badzusammensetzung führten, mit der Kupferniederschläge mit Stromdichten von 30–40 $A/dm^2$ erzielt werden können. Es wurde hierzu ein ganz besonders leicht lösliches hygroskopisches Kupfersalz verwendet, das gestattet, Lösungen herzustellen, die etwa 45% metallisches Kupfer enthalten. Solche Lösungen ähneln in ihrer Zusammensetzung gewissermaßen dem metallischen Zustand, und es ist erklärlich, daß sich bei solch hohem Metallgehalt auch ganz ungeahnte Erscheinungen bei der Elektrolyse zeigen. Es ergab sich u. a., daß ein biegsames Kupfer aus solchen Lösungen nur bei Überschreitung einer bestimmten Minimal-Kathodenstromdichte sich erhalten läßt, während z. B. bei zu kleinen Stromdichten die

[1]) DRP. 527739 vom 10. 11. 1928.
[2]) M. SCHLÖTTER: D. Patanm. Sch 113578 vom 14. 8. 1937.

Niederschläge brüchig wurden. Solche Lösungen sind begreiflicherweise kostspielig, und man wird dieselben nur in ganz besonderen Fällen verwenden, wo man eine außergewöhnlich große Niederschlagsgeschwindigkeit beansprucht.

Am bekanntesten ist der Zusatz von Phenolsulfosäure zu sauren Kupfersulfatbädern geworden, um die Anwendung hoher Stromdichten bei der Kupfergalvanoplastik zu ermöglichen, ein Verfahren, das zuerst in Amerika benutzt wurde und auch auf dem Kontinent sich verschiedentlich vorteilhaft eingeführt hat. Der Vorschlag der Verwendung von Phenolsulfosäure als Zusatz zu Schnellgalvanoplastikbädern wurde zuerst 1930 von R. O. HULL und W. BLUM beschrieben[1]).

Nach Mitteilung des Government Printing Office in Washington werden dort Bäder der folgenden Zusammensetzungen benutzt:

| | | |
|---|---|---|
| | Kupfersulfat | 210 g/l |
| | Schwefelsäure | 60 g/l |
| | Phenol als Phenolsulfosäure | 1 g/l |
| | Temperatur | 25–30° |
| | Stromdichte | 4–5 A/dm² |
| oder | Kupfersulfat | 250 g/l |
| | Schwefelsäure | 75 g/l |
| | Phenol als Phenolsulfosäure | 1 g/l |
| | Temperatur | 35–40° |
| | Stromdichte | ca. 15 A/dm². |

Das darin erzeugte Kupfer ist sehr hart, es erreicht eine BRINELL-Härte bis zu 100 gegenüber einer Härte von 47 bei Verwendung eines gewöhnlichen Kupferplastikbades.

Einen anderen Weg, um die Anwendung möglichst hoher Stromdichten in Kupfer-Plastikbädern zu erreichen, schlägt die Galvanocor A.-G., Stans (Schweiz)[2]) vor, mit der Begründung, daß Lösungen von Kupfervitriol den Nachteil haben, an löslichen Kupferanoden zunächst Cuprosulfat, also eine Verbindung des einwertigen Kupfers zu erzeugen. Man will diesen Nachteil durch Zusatz von oxydierenden Substanzen, z. B. Chromsäure, Überchlorsäure und dergleichen, vermeiden. Das Verfahren umfaßt folgende Patentansprüche:

Patentanspruch:

Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Kupfer aus wäßrigen Kupfersalzlösungen unter Anwendung löslicher Kupferanoden, dadurch gekennzeichnet, daß in den Kupfersalzbädern oxydierende Substanzen gelöst sind, welche die Bildung einwertiger Kupferverbindungen an der Anode hindern und die Anwendung großer Stromdichten gestatten.

Unteransprüche:

1. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß Kupfersalze angewendet werden, deren Anionen nur Verbindungen des zweiwertigen Kupfers bilden.

2. Verfahren nach Patentanspruch und Unteranspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kupfersalz des Bades mindestens teilweise aus überchlorsaurem Kupfer besteht.

3. Verfahren nach Patentanspruch und Unteransprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß dem Kupferbade kapillaraktive Substanzen zugesetzt sind.

4. Verfahren nach Patentanspruch und Unteransprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß dem Kupferbade Kolloide zugesetzt sind.

---

[1]) Bur. Stand. J. Res. 5 (1930) RP. 228.

[2]) Schwz. P. 191053 vom 1. 10. 1936.

## IV. Der Niederschlag.

### 1. Das Gefüge galvanoplastischer Kupferniederschläge.

Als Faktoren, die das Gefüge galvanoplastischer Niederschläge beeinflussen, kommen vorzugsweise Stromdichte und Temperatur, Natur des Elektrolyten und das Vorhandensein von Fremdmetallen, Kolloiden oder anderen organischen Substanzen in Frage. Weiterhin läßt sich die Struktur beeinflussen durch periodische Änderungen des Stromes, wobei in allen Fällen beim Niederschlagen von Metallen die Niederschlagsform abhängig ist von der Struktur des Grundmetalls [1]).

Uns interessieren in der Galvanoplastik vornehmlich die erstgenannten Faktoren, und zwar hauptsächlich die Beeinflussung des Gefüges durch geeignete Wahl der Niederschlagsbedingungen und der Zusammensetzung des Elektrolyten.

Es wurde früher schon darauf hingewiesen, daß die elektrolytische Metallabscheidung der Abscheidung von Kristallen aus einer Salzlösung sehr ähnelt und die Metallkristalle um so größer und regelmäßiger ausfallen, je langsamer die elektrolytische Fällung vor sich geht. Die Galvanoplastik muß naturgemäß bestrebt sein, einen dem jeweiligen Zwecke entsprechenden Kupferniederschlag, also von bestimmten physikalischen Eigenschaften, herzustellen. Damit dieses Ziel aber innerhalb gewisser Grenzen erreicht werden kann, muß man zunächst die Einflüsse kennen, welche für die Eigenschaften des zu erzeugenden Niederschlages maßgebend sind. Die über diesen Gegenstand bestehende Literatur ist vielfach widerspruchsvoll, was sich wohl aus den bedeutenden Schwierigkeiten erklärt, die sich der Durchführung derartiger Untersuchungen entgegenstellen. Die Eigenschaften des Niederschlages werden nämlich ohne Zweifel sehr oft durch gewisse sekundäre Prozesse, die mit Veränderungen oder geringen Verunreinigungen des Bades im Zusammenhang stehen, in hohem Grad beeinflußt, ohne daß es immer möglich wäre, die sich abspielenden Erscheinungen zu erkennen und zu verfolgen. Betrachtet man z. B. die bedeutenden Veränderungen, welche das Kupfer und auch anderes Metall durch die Gegenwart von Spuren eines fremden Körpers, z. B. seines Oxyds oder Oxyduls, erleidet, so unterliegt es keinem Zweifel, daß ähnliche Umstände die Eigenschaften des galvanischen Niederschlages sehr bedeutend beeinflussen können. Zweifellos besteht diese Tatsache bei Niederschlägen, welche aus Lösungen des Acetats und des Chlorids sowie aus basischen Kupferlösungen erhalten werden.

Sieht man jedoch von den etwa stattfindenden sekundären Prozessen, z. B. der Bildung komplexer Kationen, die nach neueren Untersuchungen in sauren Kupferbädern vorhanden sind, und Verunreinigungen des Bades ab, so können die physikalischen Eigenschaften des Kupfers lediglich von der Struktur desselben abhängig sein. Diese ist eine kristallinische, aber die einzelnen Kristalle sind mehr oder weniger ausgebildet, und dieser Umstand, sowie die gegenseitige Lagerung müssen für Festigkeit, Elastizität, Härte usw. in erster Linie maßgebend sein.

Nachdem das Metall aus einer Kupferlösung durch den elektrischen Strom abgeschieden wird, müssen für die Struktur des Kristallaggregates in erster Linie die beiden Faktoren Badzusammensetzung und Stromstärke bestimmend sein.

Smee [2]) gelangte auf Grund seiner zahlreichen Versuche zu folgenden Schlußfolgerungen:

1. Das Metall wird in nicht homogener Form ausgeschieden (als Pulver, Schwamm oder Sand), wenn die Stromstärke so groß ist, daß mit dem Metall gleichzeitig Wasserstoffentwicklung auftritt.

---

[1]) G. B. Hogaboom: Trans. Amer. electrochem. Soc. 40 (1921) S. 318/9 (Diskussionsbeitrag).

[2]) Smee: Electrometallurgy (SV.); nach W. D. Bancroft: Trans. Amer. electrochem. Soc. 21 (1912) S. 239/43.

2. Das Metall wird in grobkristallinischer Form abgeschieden, wenn die Stromstärke noch lange nicht hinreicht, eine Wasserstoffentwicklung zu veranlassen.
3. Das Metall wird als zäher, gediegener, feinkörniger Niederschlag erscheinen, wenn die Stromstärke möglichst groß ist, jedoch noch keine Wasserstoffentwicklung eintritt.

SMEE schließt daraus, daß es möglich ist, aus einem Bad von beliebiger Konzentration durch Anwendung der entsprechenden Stromstärke Niederschläge von bestimmten Eigenschaften zu erzielen.

H. MEIDINGER[1]) präzisiert die Angaben SMEES wie folgt:

Das Verhältnis von Stromdichte zu Konzentration der Lösung ist für eine bestimmte Beschaffenheit des Niederschlages eine konstante Größe, deren Grenzen nicht ganz scharf sind. Erhält man aus einem konzentrierten Bad einen Niederschlag von bestimmten Eigenschaften, so wird man aus einem Bade von der halben Konzentration mit der halben Stromdichte, aus einem Bad von ein Drittel Konzentration mit ein Drittel der Stromdichte usw. den gleichen Niederschlag erhalten.

v. HÜBL[2]) stellte eingehende Versuche an, um die geeignetsten Verhältnisse zu finden, unter denen der Niederschlag zu erfolgen hat. Seine Vorversuche im kleinen, zwecks Beurteilung des Aussehens und der Brüchigkeit der Niederschläge, wurden wie folgt durchgeführt:

Es wurden neutrale (d. h. mit Carbonat gekochte) Lösungen mit verschiedenen Stromstärken elektrolysiert, aber nach jedem Versuch die Lösungen erneuert, um nicht durch eventuelle Veränderungen des Bades irregeführt zu werden.

| Stromdichte A/dm² | Kupferlösung | Aussehen des Niederschlages aus dem | | Brüchigkeit des Niederschlages aus dem | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 5proz. Bade | 20proz. Bade | 5proz. Bade | 20proz. Bade |
| 0,20 | Mit Kupfercarbonat gekocht | Sehr grobkristallinisch | Wie im 5proz. Bade | Sehr brüchig und spröde | Noch schlechter als im 5proz. Bade |
| 0,40 | | Grobkristallinisch | | Ziemlich brüchig u. spröde | Sehr brüchig und spröde |
| 0,80 | | Ziemlich grobkristallinisch | | Ziemlich gut | Sehr brüchig und spröde |
| 3,0 | | Wasserstoffentwicklung | Äußerst feinkörnig; kristallinische Struktur nicht erkennbar | | Tadellos |

| Stromdichte A/dm² | Kupferlösung | Aussehen des Niederschlages aus dem | | Brüchigkeit des Niederschlages aus dem | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 5proz. Bade | 20proz. Bade | 5proz. Bade | 20proz. Bade |
| 0,20 | Mit 2% Schwefelsäure versetzt | Feinkristallinisch | Wie im 5proz. Bade | Ziemlich brüchig u. spröde | Wie im 5proz. Bade |
| 0,40 | | Desgl. | | Gut | |
| 0,80 | | Sehr feinkristallinisch | | Gut | |
| 1,20 | | Wasserstoffentwicklung | Äußerst feinkörnig | | Tadellos |
| 4,0 | | Desgl. | | | Tadellos |

[1]) Dinglers polytechn. J. 218 (1875) S. 465/70.
[2]) Druckplatten (SV.)

Aus diesen Resultaten geht hervor, daß bei Anwendung einer neutralen Lösung und kleiner Stromdichte in einem 5proz. Bade entschieden bessere Niederschläge erhalten werden als in einer konzentrierten Lösung, während das Aussehen des Metalls in beiden Fällen dasselbe ist. Die Ursache dieser Erscheinung wurde schon früher ausführlich erörtert. Ein Zusatz von Schwefelsäure verhindert die Bildung großer Kristalle, man erhält daher schon bei geringer Stromdichte sehr feinkörnige, zähe Niederschläge, deren Textur und Verhalten gegen das Biegen unabhängig von der Konzentration der Lösung ist.

Die mehr oder minder kristallinische Struktur scheint somit sowohl bei sogenannten neutralen als auch bei sauren Bädern lediglich von der angewendeten Stromstärke abzuhängen. Die Kohäsion des Metalls, über welche wenigstens teilweise das Verhalten beim Biegen Aufschluß gibt, steht mit der Ausbildung der Kristalle bei sauren Bädern vollkommen im Einklang; bei Anwendung neutraler Bäder aber wird sie fast nur durch die Basizität der Lösung bedingt.

Abb. 669.

Um demnach einen brauchbaren Niederschlag zu erhalten, darf die angewendete Stromdichte das schon präzisierte, von der Badkonzentration abhängende Maximum nicht überschreiten; für die Textur und für die mit dieser zusammenhängenden Eigenschaften ist aber innerhalb dieser Grenzen nur die Stromdichte maßgebend.

Die Ursache, warum sich bei Säurezusatz nur feinkristallinische Niederschläge bilden, ist bisher durchaus nicht aufgeklärt. Eine Erklärung versucht MEIDINGER zu geben, nach welcher die indirekte Ausscheidung des Metalles die Ursache sein soll. Ähnliche Wirkungen müssen sich dann auch in anderen Elektrolyten erzielen lassen. Versetzt man aber z. B. ein 10proz. neutrales Bad mit 10% Natriumsulfat und elektrolysiert mit einer Stromdichte von 0,8 A/dm², so wird ein ebenso grobkristallinischer und brüchiger Niederschlag erhalten wie ohne diesen Zusatz, trotzdem der Leitfähigkeit dieses Bades entsprechend ein großer Teil des Kupfers indirekt durch Natrium ausgeschieden werden muß. Was schließlich die Menge der zugesetzten Schwefelsäure anbelangt, so zeigten Versuche zwischen 2 und 8% Zusatz keinen Unterschied in der Textur des Niederschlages.

Nach F. FOERSTER[1]) zerfällt die Kristallisation in zwei Vorgänge, die Kernbildung und das Kristallwachstum. Jeder dieser Vorgänge hat seine eigene Geschwindigkeit, die hauptsächlich von der Art des Metalles selbst, den Abscheidungsbedingungen, dem Elektrolyten und der Temperatur abhängig ist. Ist die Kernbildungsgeschwindigkeit größer als die Wachstumsgeschwindigkeit, so entstehen viele kleine Kristalle. Über die Theorie der Kristallbildung liegen zahlreiche Arbeiten vor, von denen lediglich auf die Untersuchungen von V. KOHLSCHÜTTER und A. TORRICELLI[2]) verwiesen sei. Es ist hiernach anzunehmen, daß die Metalle nach der Entladung ihrer Ionen in hochdisperser Form vorliegen und dann durch Koagulation die Teilchenvergrößerung erfolgt.

W. BLUM, H. D. HOLLER und H. S. RAWDON[3]) haben sich eingehend mit dem Gefüge galvanoplastischer Niederschläge unter den verschiedensten Bedingungen befaßt und kamen hierbei zu folgendem Ergebnis (Abb. 669):

[1]) Elektrochemie (SV.) S. 384. — [2]) Z. Elektrochem. 38 (1932) S. 213/27.
[3]) Trans. Amer. electrochem. Soc. 30 (1916) S. 159/74.

Bei niedriger Stromdichte, besonders bei höheren Temperaturen, besitzt das Kupfer ein verhältnismäßig grobes Gefüge, ausgenommen an der Oberfläche, wo sich der Anfangsniederschlag befindet. Durch Erhöhung der Stromdichte, besonders bei niedrigeren Temperaturen, nimmt das Gefüge ein säulenartiges Aussehen an, wobei die Kristalle lang und fingerförmig sind. Bei noch weiterer Erhöhung der Stromdichte wird das kristallinische Gefüge stark aufgebrochen, und es sind zahlreiche Beweise für die Zwillingsbildung von Kristallen zu finden. In jedem Falle ist die Richtung des Kristallwachstums senkrecht zur Oberfläche der Metallabscheidung.

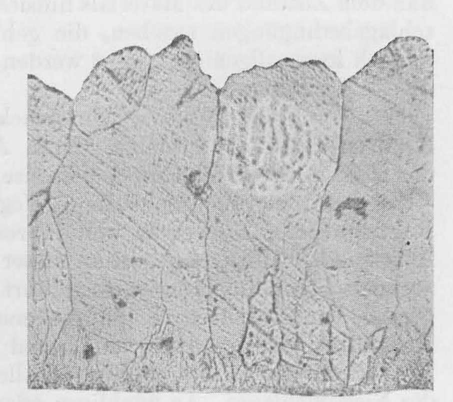


Abb. 670.

Die Abb. 670–672, die wir der Freundlichkeit von W. Blum (National Bureau of Standards, Washington) verdanken, zeigen die Struktur von Elektrolytkupfer in 300facher Vergrößerung, und zwar zeigt die Abb. 670 einen typisch grobkörnigen Niederschlag, der bei einer Stromdichte von 4,1 A/dm² und einer Badtemperatur von 40° erhalten wurde (Zugfestigkeit des Niederschlages etwa 1546,8 kg/cm²); Abb. 671 zeigt die typisch säulenförmige Struktur des Kupferniederschlages, die bei einer Stromdichte von 5,3 A/dm² und einer Badtemperatur von

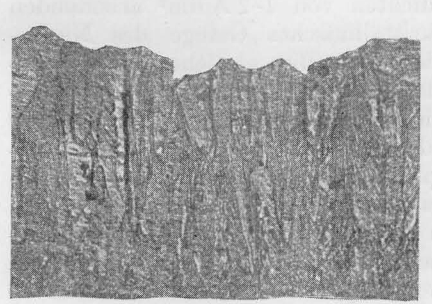


Abb. 671.



Abb. 672.

25° erhalten wurde (Zugfestigkeit des Niederschlages etwa 2882,6 kg/cm²); Abb. 672 zeigt die unregelmäßige Struktur eines Kupferniederschlages, die bei einer Stromdichte von 8,8 A/dm² und einer Badtemperatur von 25° erzeugt wurde (Zugfestigkeit des Niederschlages zirka 2988,1 kg/cm²).

Die Zwillingsbildung ist insofern wichtig, als sie die physikalischen Eigenschaften der gesamten Kupferhülle andeutet. Gepaarte Kristalle werden gewöhnlich in Material gefunden, das nach dem Verziehen oder Kaltarbeiten irgendwelcher Art geglüht worden ist. Dieser angeführte Vorgang in den Niederschlägen weist stark darauf hin, daß sich das Metall in einem Zustand sehr hohen inneren Druckes befindet. Wenn dies der Fall ist, müßte das Metall nach dem Glühen eine vollständige Kristallrückbildung zeigen. Grobkristallinische Niederschläge verhalten sich nach dem Glühen nicht gleich, sondern sie zeigen, daß das in langsamer Weise niedergeschlagene Kupfer frei von solchem inneren Druck ist mit Ausnahme der Oberfläche des Anfangsniederschlages, wo das Gefüge sehr fein ist.

Es ist hinreichend bekannt, daß jedes Metall, das inneren Druck hat, der durch Kaltarbeiten (Hämmern, Walzen usw.) oder irgendeine andere Behandlung hervorgerufen wurde, Eigenschaften besitzt, die von denen des in einem anderen Zustand befindlichen Metalles stark abweichen. Gewöhnlich besitzt das Material im Zustand inneren Druckes eine viel größere Zugfestigkeit als im Zustand ohne Druck. Es muß daher gefolgert werden, daß die Eigenschaften solcher Niederschläge nicht einfach durch Veränderungen der Kristallgröße und -form zu erklären sind, sondern daß dem Zustand des Materials hinsichtlich innerer Drücke, die sich aus den Niederschlagsbedingungen ergeben, die gebührende Beachtung geschenkt werden muß. Jedoch kann allgemein gesagt werden, daß, je feiner die Kristalle sind, desto höher die Zugfestigkeit ist.

Eine sehr eingehende Untersuchung über die Struktur galvanoplastischer Kupferniederschläge erfolgte durch A. Sieverts und W. Wippelmann[1]), wobei die nach den verschiedenen, teilweise in vorerwähnten Bädern erhaltenen Niederschläge auf metallographischem Wege eingehend untersucht wurden. Da es im Rahmen dieses Buches zu weit führen würde, auf den Inhalt dieser interessanten Arbeit näher einzugehen, sei an dieser Stelle darauf verwiesen und nur die dort gezogenen Schlußfolgerungen angeführt:

Alle untersuchten Kupferniederschläge haben kristallinisches Gefüge. Die Kristallite wachsen stets annähernd senkrecht zur Kathodenfläche. Für ebene Kathodenflächen folgt daraus parallele Lagerung der Kristallite im Querschnitt des Niederschlages. An winkligen oder gebogenen Flächen aber wachsen sie geneigt zueinander, bis sie sich (falls sie konvergent gerichtet sind) in deutlich sichtbaren Linien (Nähten) schneiden.

In dem mit kleinen kathodischen Stromdichten von 1–2 $A/dm^2$ arbeitenden Kupfergalvanoplastikbad entsteht ein grobkristallinisches Gefüge des Niederschlages. Die im Wachstum sich verbreiternden Kristallite erreichen oft eine erhebliche Länge und Breite. Die Anordnung der Kristallite ist nicht immer regelmäßig; Störungen treten besonders in später niedergeschlagenen Schichten dickerer Niederschläge auf; doch sind die Erzeugnisse der Württembergischen Metallwaren-Fabrik, Geislingen-Steige, ein Beispiel dafür, daß auch dicke Niederschläge von hoher Gleichmäßigkeit des Gefüges erhalten werden können. Während die Oberfläche der Formseite von den Spitzen zahlreicher großer und kleiner Kristallite gebildet wird, ist die Oberfläche der Badseite unter sonst gleichen Bedingungen um so grobkristallinischer, je dicker der Niederschlag ist.

Auch die Schnellgalvanoplastik mit Stromdichten von 3–10 $A/dm^2$ gibt ein grobkristallinisches Metall; die Anordnung der Kristallite ist minder regelmäßig als bei dem langsamen Verfahren. An einem untersuchten Muster, das mit einer Stromdichte von 3–5 $A/dm^2$ erhalten wurde, waren die Kristallite auffallend breit, zum Teil quaderartig; der flächenförmige Aufbau der Auswüchse auf der Badseite fehlte ganz.

Bei noch höherer Stromdichte hergestellte Niederschläge zeigen ein höchst unregelmäßiges Gefüge, zahlreiche fächerförmige Kristallitgruppen, Fugen und Spalten.

Die mit Achatglättung auf rotierender Kathode hergestellten Kupferrohre sind feinkristallinisch. Bei geeigneter Ätzung zeigt der Querschnitt der Rohrwand eine Reihe zur Kathodenfläche paralleler Schichten. Die Grenzlinien der Schichten verhalten sich gegen das Ätzmittel (ammoniakalische Kupferammoniumchloridlösung) nicht gleichartig. Ein Teil von ihnen ist wahrscheinlich auf das Hervor-

---

[1]) Z. anorg. allg. Chem. 91 (1915) S. 1/45.

tauchen des Kupfers aus dem Bade und das „Glätten“ durch den Achat zurückzuführen. Da aber auch an dem nicht geglätteten Ende eines Kupferrohres, nach dem ELMORE-Verfahren erhalten, Schichten beobachtet werden, so müssen noch andere Umstände hierbei mitwirken, etwa Unterbrechungen der Elektrolyse oder Schwankungen in den Fällungsbedingungen und der Badbeschaffenheit. Auch an einer mit Glättung auf rotierender Kathode gewonnenen Kupferscheibe war die Wirkung des Achates im Querschnitt an einer Schichtung des Metalls nahe der Badseite zu erkennen.

## 2. Zerreißfestigkeit und Härte galvanoplastischer Kupferniederschläge.

Die Erfahrung hat gezeigt, daß aus alten Bädern Kupfer von geringerer Festigkeit niedergeschlagen wird als aus neu angesetzten Lösungen. Die Ursache dieser Erscheinung konnte bisher nicht aufgeklärt werden, da die chemische Analyse der alten Bäder, mit Ausnahme einer Spur Kupferoxydul, welches nachweisbar war, keinen Unterschied gegen ein noch nicht gebrauchtes Bad erkennen ließ. Höchst wahrscheinlich ist, daß die in schon gebrauchten Bädern stets vorhandene Trübung, welche von dem Anodenschlamm herrührt, einen nachteiligen Einfluß auf den Niederschlag ausübt. Es ist aber auch sehr wahrscheinlich, daß die Bäder durch Körper, welche dem Ausfütterungsmaterial der Zersetzungszellen, dem die Rückseite der Kathoden deckenden Lack usw. entstammen, verunreinigt werden.

Für die Praxis ergeben sich hieraus folgende Regeln:

1. Soll Kupfer von großer absoluter Festigkeit und Härte niedergeschlagen werden und wird auf große Zähigkeit weniger Gewicht gelegt, so sind hohe Stromdichten (2–3 A/dm$^2$) anzuwenden. Die Badflüssigkeit muß in diesem Falle selbstverständlich möglichst konzentriert sein, d. h. etwa 20% Kupfervitriol enthalten.
2. Verlangt man ein Kupfer von möglichst großer Zähigkeit, und sind Härte und Festigkeit weniger wichtig, so werden Stromdichten von 0,6–1 A/dm$^2$ zweckentsprechend sein. Als Badflüssigkeit wird man eine 15- bis 18proz. Lösung wählen.

Die absolute Festigkeit eines guten galvanischen Niederschlages ist nahezu die gleiche wie die einer kalt gehämmerten Platte, die Elastizitätsgrenze liegt vielfach sogar bedeutend höher.

Hinsichtlich ihrer Zähigkeit übertreffen alle galvanischen Niederschläge das gewalzte Kupfer. F. FOERSTER[1]) zeigte den Einfluß der Temperatur der Elektrolyte auf die physikalischen Eigenschaften des Kathodenkupfers. Aus seinen Arbeiten sind die folgenden Werte besonders bemerkenswert:

| Temperatur des Elektrolyten °C | Mittlere Badspannung V | Festigkeit[2]) (Reißlänge) km | Zähigkeit[2]) (Bruchdehnung) % |
|---|---|---|---|
| 20 | 0,32 | 2,15 | 9,12 |
| 40 | 0,25 | 2,67 | 26,00 |
| 60 | 0,20 | 2,69 | 13,50 |
| Aus Mansfelder Elektrolytkupfer gezogener Draht | | 2,83 | 31,00 |

[1]) Z. Elektrochem. 5 (1898/9) S. 508/13.
[2]) Messungen von HARTIG, Dresden.

Hieraus ergibt sich als geeignetste Temperatur etwa 40°, während eine weitere Temperatursteigerung eine Abnahme der Zugfestigkeit des Kupfers verursacht. FOERSTER ist der Ansicht, daß die Temperatur der Lösung auf die Größe und Gleichmäßigkeit des Kristallkornes des elektrolytisch abgeschiedenen Kupfers und somit auf dessen Gefüge bestimmend einwirkt, und führt zwei Versuche an einem Bade an, welches die dem Kupfervitriol äquivalente Menge von Glaubersalz neben dem sonst verwendeten Schwefelsäurezusatz enthält.

| Temperatur des Elektrolyten °C | Festigkeit (Reißlänge) km | Zähigkeit (Bruchdehnung) % |
|---|---|---|
| 20 | 2,46 | 15,20 |
| 40 | 1,96 | 10,82 |

Bei Alkalisulfatzusatz beeinflußt also die erhöhte Temperatur die physikalischen Eigenschaften des Kupfers ungünstig, während bei 20° ohne Alkalisulfatzusatz die Resultate günstiger sind.

A. W. HOTHERSALL[1]) hat die BRINELL-Härte und Zerreißfestigkeit der Kupferniederschläge aus Kupferbädern mit und ohne Zusatz bestimmt. S. SONODA[2]), D. J. MACNAUGHTAN[3]) und C. W. BENNETT[4]) untersuchten Härte und Festigkeit der Kupferniederschläge an bewegten Kathoden. Die Zerreißfestigkeit der Kupferniederschläge auf einer rotierenden Kathode bei einer Stromdichte von 55 A/dm² ergab nach BENNETT[4]) folgende Werte:

| Badtemperatur | Zerreißfestigkeit |
|---|---|
| 25° | 43,5 kg/mm² |
| 50° | 34,3 kg/mm² |
| 75° | 31,0 kg/mm² |

Härte.

Während die aus stark bewegten Bädern hergestellten Bleche auf den nichtgeschliffenen Formseiten alle die gleiche, und zwar die größte gemessene Härte zeigten, weichen die auf gleiche Weise an verschiedenen technischen Mustern gemessenen Werte sehr erheblich voneinander ab. Hohe Stromdichte und lebhafte Bewegung des Elektrolyten scheinen die Härte der Formseite zu vergrößern.

An den auf den Badseiten hergestellten Schliffen wurden die größten Härten bei feinkristallinischem Gefüge[5]) beobachtet. Am härtesten war die Oberfläche einer Kupferwalze für den Rotationsdruck.

Nach Versuchen, die im Laboratorium der Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig, durchgeführt wurden, läßt sich die Härte des in sauren Kupferbädern niedergeschlagenen Kupfers durch Zusätze anorganischer oder organischer Art weitgehend beeinflussen, wie aus der nachstehenden Tabelle hervorgeht (sämtliche Niederschläge wurden bei einer Temperatur von 18° und einer Stromdichte von 1 A/dm² abgeschieden):

---

[1]) Metal Ind., Lond. 38 (1931) S. 343/6, 387/8.
[2]) Trans. Amer. electrochem. Soc. 52 (1927) S. 233/47.
[3]) J. Iron Steel Inst. 109 (1924) S. 409/24.
[4]) Trans. Amer. electrochem. Soc. 21 (1912) S. 253/74.
[5]) A. SIEVERTS und W. WIPPELMANN: Z. anorg. allg. Chem. 91 (1915) S. 1/45.

| Bad Nr. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kupfervitriol . . . . g/l | 200 | 160 | 200 | 160 | 160 | 160 | 180 | 160 | 200 | 200 | 200 |
| Schwefelsäure, konz . „ | 30 | 22 | 10 | 22 | 22 | 22 | | 3,6 | 30 | 30 | 30 |
| Aluminiumsulfat, krist. „ | | | | 40 | | | | | | | |
| Chromsulfat, krist. . „ | | | | | | | | | 40 | | |
| Kobaltsulfat, krist. . „ | | 40 | 10 | | 40 | | 20 | 40 | | | |
| Nickelsulfat, krist. . „ | | | | | | 40 | | | | | |
| Alkohol . . . . . . „ | | 15 | | | | | 1 | | | | |
| Leim. . . . . . . . „ | | | | | | | 0,5 | | | | 0,5 |
| Phenol . . . . . . . „ | | | | | | | | | | | 1 |
| Süßholzextrakt . . . „ | | | | | | | | | | 1 | |
| Skleroskophärte des Niederschlages | 6–8 | 10 | 13–14 | 13–14 | 14–15 | 14–15 | 14–15 | 14–16 | 16–18 | 18 | 40–41 |

### 3. Bildung glänzender Kupferniederschläge, Störungen in Kupfergalvanoplastikbädern und fehlerhafte Niederschläge.

Der Niederschlag im Kupfergalvanoplastikbad ist in seiner Struktur und seinem physikalischen Verhalten naturgemäß von Verunreinigungen abhängig, wie sie sich in der Praxis nicht vermeiden lassen. Geringe Mengen von Eisen, Zink, Mangan usw. sind im allgemeinen nicht nachteilig; bei der vielfach vorliegenden Verunreinigung des Kupfervitriols durch Eisenvitriol erhält man bei zu hohem Eisengehalt zuweilen spießige Niederschläge, die man jedoch beseitigen kann, wenn man den Gehalt der Bäder an freier Schwefelsäure wesentlich erhöht. Ein kleiner Gehalt an Chlornatrium ist mitunter sogar sehr erwünscht, um die Bildung von Randknospen zu verringern. Selbst größere Mengen schwefelsaurer Salze (Eisen- und Zinkvitriol, ferner Glaubersalz usw.) sind noch ganz ohne Einfluß, wie dies am besten im Zellenapparat zu sehen ist, in welchem das Bad durch Zinksulfat oft ganz bedeutend verunreinigt ist. Störend hingegen wirken größere Mengen von Metall- oder Alkalichloriden, weil sich Kupferchlorür bilden kann, das durch Polarisationserscheinungen andere, bisher noch nicht bestimmte Stromverhältnisse erfordert. Verunreinigungen durch organische Substanzen, wie Benzin, Terpentingeist, Gelatine, Lacke, Firnisse, Kitte, Fette oder Harze, sind peinlichst zu vermeiden, weil sie die Qualität des Kupferniederschlages beeinträchtigen. Das Vorhandensein solcher Verunreinigungen in größerem Maßstab ist die Ursache der sogenannten filzigen Niederschläge.

In der Praxis macht man von derartigen „verunreinigten“ Bädern manchmal Gebrauch, wenn man Niederschläge von besonderen Eigenschaften herstellen will. So macht sich zuweilen in der graphischen Branche das Bedürfnis geltend, Kupferniederschläge von besonders großer Härte zu erzeugen, wie sie durch die gewöhnlichen Hilfsmittel nicht zu erzielen sind. Es ergeben nun adsorbierbare, insbesondere kolloidale Substanzen in geringer Menge eine außerordentliche Veränderung der physikalischen Eigenschaften des Kupferniederschlages, wie A. Sieverts und W. Wippelmann[1]) überzeugend an Hand zahlreicher metallographischer Aufnahmen nachgewiesen haben.

Die von ihnen erzielten Resultate seien zusammengefaßt kurz angeführt:

Die geringen Zusätze von Kolloiden zum Elektrolyten machen die Niederschläge brüchig und spröde, ohne die Kristallstruktur sichtbar zu verändern. Größere Zusätze bewirken je nach Art des Kolloids und der Abscheidungsbedingungen eine Verkleinerung der Kupferkristallite oder außerdem einen schichtenförmigen Aufbau des Niederschlages. Die beim Ätzen mit Sal-

[1]) Z. anorg. allg. Chem. 91 (1915) S. 1/45.

petersäure dunkler erscheinenden, in dem sehr feinkristallinischen Kupfer netzförmig angeordneten Schichten bestehen wahrscheinlich aus kolloidhaltigem Kupfer. Das Vorhandensein von Kolloiden in den Niederschlägen wurde qualitativ und quantitativ nachgewiesen.

Die Messung der Abscheidungspotentiale des Kupfers aus kolloidhaltigen Lösungen gab weitere Beweise für den Übergang des Kolloids in das zur Abscheidung gelangende Metall und ließ erkennen, daß der Einfluß der Kolloide auf das Abscheidungspotential sich etwa in derselben Weise abstuft wie ihre Wirkung auf die Metallstruktur.

Die tombak- bis bronzeartige Farbe und der Glanz sind häufige, aber nicht regelmäßige Eigenschaften des kolloidhaltigen Kupfers.

Während die kristallverkleinernde Wirkung wohl auf einer Adsorption des Kolloids an den Metallflächen beruht, wird das Auftreten von Schichten durch einen kataphoretischen Vorgang verursacht, dessen Eintreten für jedes Kolloid an einen gewissen Mindestbetrag von Kolloidkonzentration und Stromdichte gebunden ist.

Härtebestimmungen ergaben, daß die der Kathode zugewandten Kupferflächen unabhängig von den Abscheidungsbedingungen immer die gleiche, und zwar die größte gemessene Härte als Folge ihrer feinkörnigen Struktur haben. Kupfer, das durchweg feinkristallinisch ist, hat die gleiche Härte auch auf der dem Elektrolyten zugekehrten Fläche. Besteht das Kupfer aus größeren Kristalliten, so ist die „Oberseite" weicher.

Eine Ergänzung fanden die Arbeiten von SIEVERTS und WIPPELMANN durch G. GRUBE und V. REUSS[1]), die eingehende metallographische Untersuchungen des aus kolloidhaltigen Bädern abgeschiedenen Glanzkupfers vornahmen. Sie kamen hierbei zu folgenden Ergebnissen:

1. Aus der metallographischen Untersuchung des elektrolytisch gewonnenen Glanzkupfers wird der Schluß gezogen, daß die Abscheidung desselben in zwei zeitlich getrennte Vorgänge zerfällt.

2. Während des ersten Stadiums wird eine dehnbare Haut gebildet, bestehend aus dem dispersen System Kupfer-Gelatine, in dem die Gelatine als Dispersionsmittel das entladene Kupfer längere Zeit in dispersem Zustand erhält.

3. Der zweite Vorgang besteht in der Verfestigung des Niederschlages, wobei das Kupfer sich zu gröberen Teilchen zusammenschließt und Kupfer und Gelatine sich in Schichten übereinander ablagern.

4. Der mikroskopische Befund erlaubte, die Zeitdauer, in der die beiden Vorgänge aufeinanderfolgten, angenähert zu berechnen. Das Ergebnis der Berechnung konnte durch Potentialmessungen bestätigt werden.

Wenn auch G. GRUBE[1]) bei der theoretischen Deutung seiner Versuchsergebnisse zu anderer Ansicht wie SIEVERTS und WIPPELMANN, denen eine periodische Entladung der mit Gelatine verbundenen und freien Ionen nicht recht wahrscheinlich dünkt, gelangt, so ergeben doch diese Arbeiten über die elektrolytische Erzeugung von Glanzkupfer interessante Ausblicke für die technische Verwertung dieser theoretisch verwickelten Verhältnisse. Jedenfalls ist die Möglichkeit, die Härte und Struktur galvanoplastischer Kupferniederschläge durch verschiedene Zusätze zu ändern, für die Praxis noch nicht in vollem Maße ausgenutzt worden.

An Stelle der früher benutzten technischen Kolloide, wie Gelatine und Stärke, soll ein geringer Zusatz von Lecithin, insbesondere von Pflanzenlecithin, die Bildung feinkristalliner, dichter, festhaftender Niederschläge auch für galvanoplastische Zwecke ermöglichen.

Diesen Weg haben sich F. JORRE und G. STALMANN[2]) schützen lassen. Der Patentanspruch 1 lautet:

„Verfahren zur Herstellung von metallischen Niederschlägen aus wäßrigen Lösungen durch Elektrolyse zur Gewinnung von Metallen, wie z. B. Silber, Kupfer, Wismut, Zinn, Zink, dadurch gekennzeichnet, daß dem Elektrolyten geringe Mengen von Lecithin als Schutzkolloid zugesetzt werden."

---

[1]) G. GRUBE und V. REUSS: Z. Elektrochem. 27 (1921) S. 45/52.

[2]) DRP. 601036 vom 20. 4. 1933.

### 4. Die Untersuchung galvanoplastischer Kupferbäder.

Während vielfach als einzige Kontrolle die Prüfung der Badschwere mit dem Aräometer vorgenommen wird, gelingt es bereits mit Hilfe des LPW-Peha-Papiers[1]), den Säuregehalt der Bäder zu überwachen. Zur genaueren Untersuchung bedient man sich titrimetrischer Methoden und beschränkt sich gewöhnlich auf die Feststellung des Kupfer- und des Säuregehaltes. Die hierfür in Frage kommenden Untersuchungsmethoden sind bereits ausführlich besprochen worden[2]).

### 5. Fehler im Niederschlag.

Trotz richtigen Gehaltes an Kupfervitriol und freier Schwefelsäure zeigen sich in der Praxis vielfach Störungen im Niederschlag, die sich meistens durch scharf abgegrenzte Linien bzw. parallel von unten nach oben laufende erhöhte Riefen kennzeichnen. Abb. 673 zeigt die Rückseite eines Kupfergalvanos mit diesen riefenförmigen Erhöhungen und als weiteres Charakteristikum große Härte und Sprödigkeit des Niederschlages, so daß die abgezogene Kupferhaut leicht sich entlang dieser parallel nebeneinander verlaufenden Linien auseinanderbrechen läßt. Noch deutlicher als das Gesamtbild zeigt das vergrößerte Teilbild (Abb. 674, S. 1270) diese scharf abgegrenzten Riefen, die meistens als Kennzeichnung für organische Verunreinigungen des Bades anzusehen sind.

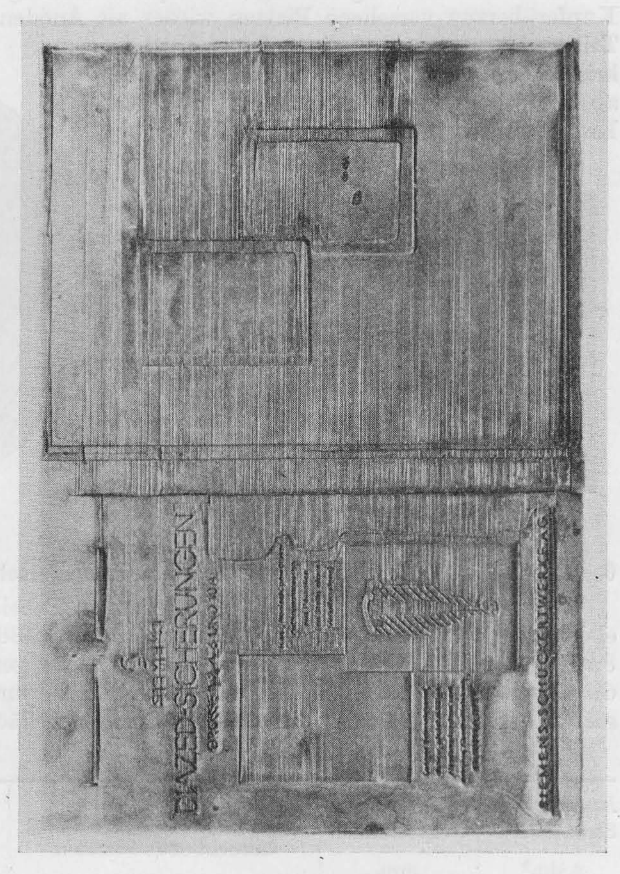



Abb. 673.

Man kann sich hiervon leicht überzeugen, wenn man eine Kaliumpermanganatlösung zu einer Reagenzglasprobe des Kupferbades tropfenweise hinzugibt, wobei meist beträchtliche Mengen dieses Oxydationsmittels entfärbt werden. Es wäre deshalb auch möglich, ein derartig verunreinigtes Kupfergalvanoplastikbad durch Zugabe von Kaliumpermanganat wieder zu regenerieren. Besser ist jedoch, die Zerstörung der organischen Substanzen durch Erwärmung mit Wasserstoffsuperoxyd vorzunehmen, da auf diese Weise das Einbringen störender Mangansalze vermieden wird.

---

[1]) Siehe S. 247.
[2]) Siehe S. 1095.

Eine andere Art der Verunreinigung saurer Kupferbäder zeigt sich durch die Bildung ganz feiner Spitzen auf der Rückseite der Galvanos, wie Abb. 675 zeigt. Diese Niederschlagsbildung deutet auf eine nicht genügend gut filtrierte Badflüssigkeit hin, die feine in der Lösung schwebende Teilchen enthält, welche kataphoretisch nach der Kathode gelangen und diese Störungen verursachen. Besonders deutlich ist diese fehlerhafte Niederschlagsbildung manchmal zu beobachten, wenn man als zusätzliche Belastung zwecks Vergrößerung der Warenoberfläche Anoden auf die Kathodenstangen hängt und später derartige, mit einem elektrolytischen Kupferüberzug versehene Platten wieder als Anoden benutzt. Offenbar fällt ein Teil der darauf befindlichen sehr feinen Kupferkristalle bei dem anodischen Lösungsprozeß ab und wird von den Stromlinien nach den Kathoden übertragen.

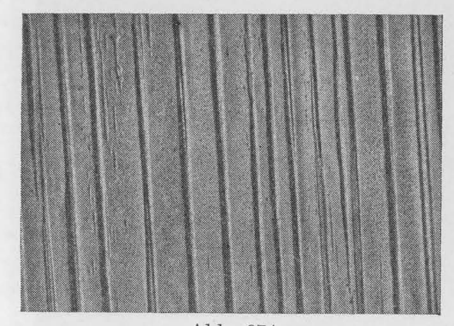


Abb. 674.

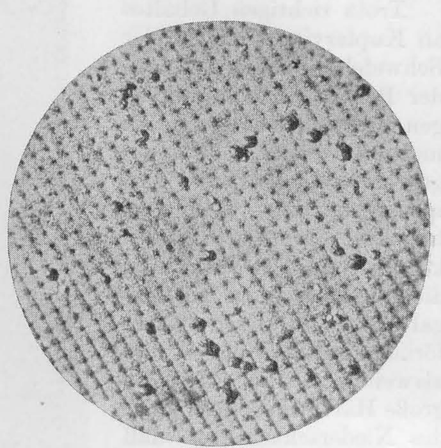


Abb. 675.

**6. Berechnung der galvanoplastischen Kupferniederschläge.**

Bei der Berechnung der in nachstehender Tabelle enthaltenen Werte ist als elektrochemisches Äquivalentgewicht für Kupfer 1,186, das spezifische Gewicht mit 8,9 angenommen. Es wurde ferner die Annahme gemacht, daß die Stromdichte, die sich aus der ausmeßbaren Kathodenoberfläche und der abgelesenen Badstromstärke berechnet, auf der gesamten Kathodenoberfläche gleichmäßig ist.

| Angewandte Stromdichte A/dm² | Niederschlag in 10 Stunden mm | 1 mm starker Niederschlag braucht etwa Stunden | Gewicht eines Quadratdezimeters Kupferniederschlag in 10 Stunden g |
|---|---|---|---|
| 0,50 | 0,0664 | 151 | 5,92 |
| 0,75 | 0,0995 | 101 | 8,87 |
| 1,00 | 0,133 | 75 | 11,84 |
| 1,25 | 0,166 | 60 | 14,80 |
| 1,50 | 0,199 | 50 | 17,76 |
| 1,75 | 0,233 | 43 | 20,74 |
| 2,00 | 0,267 | 37½ | 23,70 |
| 2,25 | 0,299 | 33½ | 26,65 |
| 2,50 | 0,332 | 30 | 29,60 |
| 2,75 | 0,366 | 27½ | 32,55 |
| 3,00 | 0,399 | 25 | 35,50 |

| Angewandte Stromdichte A/dm² | Niederschlag in 10 Stunden mm | 1 mm starker Niederschlag braucht etwa Stunden | Gewicht eines Quadratdezimeters Kupferniederschlag in 10 Stunden g |
|---|---|---|---|
| 3,5 | 0,466 | 21 1/2 | 41,5 |
| 4,0 | 0,534 | 18 3/4 | 47,4 |
| 4,5 | 0,598 | 16 1/2 | 53,2 |
| 5,0 | 0,664 | 15 | 59,0 |
| 5,5 | 0,732 | 13 1/2 | 65,0 |
| 6,0 | 0,798 | 12 1/2 | 71,0 |
| 6,5 | 0,865 | 11 1/2 | 77,0 |
| 7,0 | 0,930 | 10 3/4 | 83,0 |
| 7,5 | 1,000 | 10 | 89,0 |
| 8,0 | 1,065 | 9 h 20 min | 94,5 |
| 8,5 | 1,128 | 8 h 50 min | 100,5 |
| 9,0 | 1,200 | 8 h 20 min | 107,0 |
| 9,5 | 1,260 | 7 h 55 min | 112,5 |
| 10,0 | 1,330 | 7 h 30 min | 118,0 |

## V. Praktische Anwendungen der Kupfergalvanoplastik.

### 1. Herstellung von Druckplatten für Hoch- und Tiefdruck, insbesondere Druckplatten für Banknoten- und Wertpapierdruck.

Wir hatten bereits darauf hingewiesen, daß für die Erzeugung der besonders hochwertigen Druckplatten für Wertpapiere das Bleiprägeverfahren heute fast allgemein zur Anwendung kommt. Die zum Prägen erforderlichen Bleifolien sollen gleichmäßig stark sein und werden meist in einer Stärke von 0,75–1,25 mm verwendet. Die Bildseite muß oxydfrei sein, weshalb feucht gelagerte Folien, die zuweilen Flecken aufweisen, zunächst mit einer ganz feinen Drahtbürste gereinigt werden müssen. In allen Fällen ist es ratsam, die Bildseite mit einem weichen Filz abzureiben, um etwa anhaftende Schmutz- und Staubteilchen zu entfernen. Hierauf wird durch Übergießen mit einer Gummi- oder Wachslösung[1]) die erforderliche Trennschicht erzeugt und nach etwa viertelstündigem Trocknen graphitiert. Es ist jedoch vorteilhaft, das Trocknen der Bleifolien zu verlängern und zweckmäßig die vorbereiteten Platten erst am nächsten Tag für die Prägung zu verwenden.

Zunächst handelt es sich darum, von der Originalplatte, die entweder gestochen, radiert oder geätzt wurde, eine Depotplatte zu erhalten, die man Hochdruckplatte nennt. Von dieser Platte werden auf galvanoplastischem Wege Tiefdruckplatten hergestellt. Die Originalplatte ist eine Tiefdruckplatte und soll unbeschädigt bleiben.

In den meisten Fällen liegen als Originale Kupferstiche vor, die von einer von Künstlerhand stammenden Originalzeichnung angefertigt werden. Soll nun, wie dies meistens der Fall ist, die Druckplatte mehrere Wiedergaben des Originales, z. B. einer Banknote, enthalten, so wird die erforderliche Anzahl von Prägungen von dem Kupferstich hergestellt, worauf das Original, das niemals selbst für Reproduktionszwecke ins Bad gelangt, in den Tresor zur Aufbewahrung kommt. Die von diesen Prägungen erhaltenen Kupfergalvanos, die meist in der normalen Stärke von 0,18 mm erzeugt werden, werden mit Letternmetall hintergossen, an den Rändern bestoßen, auf gleiche Höhe gehobelt und alsdann zu einer einzigen Platte zusammengelötet. Von der so erhaltenen Tiefdruckplatte, die also das Original-

[1]) Vgl. S. 1216.

bild bereits mehrfach enthält, wird nach Auftragen einer Trennungsschicht durch Versilbern ein Negativ, d. h. eine Hochdruckplatte erzeugt, nachdem man vorher die erst erhaltene Tiefdruckplatte auf der Oberfläche durch Abreiben mit Entfettungsmittel, z. B. Schlämmkreide und Alkohol, gründlich entfettet, die Rückseite mit Wachs oder dergleichen abgedeckt und gespült hat. Vielfach ist es zur Erzielung einer guten Trennung üblich, die versilberte Bildfläche der Platte vor dem Einhängen noch mit einer vorher gründlich ausgeklopften Graphitierbürste zu überbürsten.

Hat man nun auf galvanoplastischem Wege die zweite Platte, die also eine Hochdruckplatte darstellt, erzeugt, so macht sich noch die Entfernung der Lötnähte zwischen den einzelnen Bildern der Platten durch den Graveur erforderlich, wobei zuweilen auch die Mitarbeit des Kupferstechers notwendig ist, um kleine Fehler in der Platte noch zu beseitigen. Nach gleicher Vorbereitung gelangt nun diese Platte in das galvanoplastische Bad, um die eigentliche Druckplatte zu liefern, die zum Unterschied von der galvanoplastischen Herstellung der vorhergehenden Zwischenplatte in stärkerer Schicht hergestellt wird, derart, daß nach der nachträglich vorgenommenen Glättung der Rückseite eine Druckplatte von meist 1,5 bis 2 mm Stärke erhalten wird. Das erforderliche Bearbeiten der Rückseite erfolgt meistens von Hand mit Feile und Schmirgelpapier, wobei man sorgfältig darauf achtet, die auf der Rückseite befindlichen körnigen Unebenheiten nicht durchzudrücken oder kleine Knospen herauszureißen, da sonst kleine Vertiefungen entstehen. In solchen Fällen hilft man sich vielfach dadurch, daß man vorsichtig solche Knospen „umlötet", damit sie beim Befeilen aus ihrer Unterlage nicht herausbrechen können. Natürlich gibt es für diese rückseitige Bearbeitung auch geeignete maschinelle Vorrichtungen, wie z. B. Shapingmaschinen, bei denen während der Bearbeitung die Druckplatten auf dem Arbeitstisch durch Ansaugen festgehalten und rückseitig behobelt werden.

In den meisten Wertzeichendruckereien werden die Druckplatten heute nicht mehr aus Reinkupfer erzeugt. Sie bestehen vielmehr aus einer dünnen Nickelschicht, die man zunächst auf der mit der Trennschicht versehenen Negativplatte etwa 5–10 μ stark abscheidet und rückseitig auf etwa 2 mm mit Kupfer verstärkt.

Man erhält auf diese Weise eine Nickel-Kupferplatte (Abb. 676), die schließlich zwecks Erzielung besonders hoher Druckauflagen noch etwa 1 bis $1^1/_2$ Stunden bei einer Stromdichte von etwa 10 A/dm² verchromt wird. Hierbei muß natürlich die Chromschicht gleichmäßig glänzend und ohne matte Stellen anfallen.

Nach Angaben von B. W. GOSNER und S. EPSTEIN[1]) läßt sich durch diese zusätzliche Verchromung die Druckauflage verdoppeln. Die nachstehende Tabelle gibt ein ungefähres Bild der Lebensdauer der nach verschiedenen Methoden erhaltenen Galvanos und Ätzungen:

| | Anzahl der Drucke: |
|---|---|
| Ebenes Kupfergalvano für Satz | 150000 |
| „ Nickelgalvano für Satz | 600000 |
| „ Kupfergalvano für Bild | 100000 |
| „ Nickelgalvano für Bild | 300000 |
| Gebogenes Kupfergalvano für Satz | 300000 |
| „ Nickelgalvano für Satz | 1000000 |
| „ Kupfergalvano für Bild | 200000 |
| „ Nickelgalvano für Bild | 800000 |
| Gewöhnliche Zinkätzung | 30000 |
| „ Kupferätzung | 50000 |

[1]) Metals & Alloys 8 (1937) S. 3/7, 59/62, 63/70, 72.

Die zusätzliche Verchromung der Druckplatten hat den Vorteil, daß man nach einer gewissen Druckauflage die Nickel-Kupferdruckplatten leicht entchromen kann, in der gleichen Weise, wie dies früher mit den galvanisch verstählten Kupferdruckplatten in der Wertpapierdruckerei durch Entstählung üblich war. In USA. werden z. B. von verchromten Druckplatten rund 100000 Drucke fertiggestellt. Es wird dann entchromt, neu verchromt und wieder 100000 Drucke erzeugt usw., bis zu einer Druckauflage von etwa 1 Million.

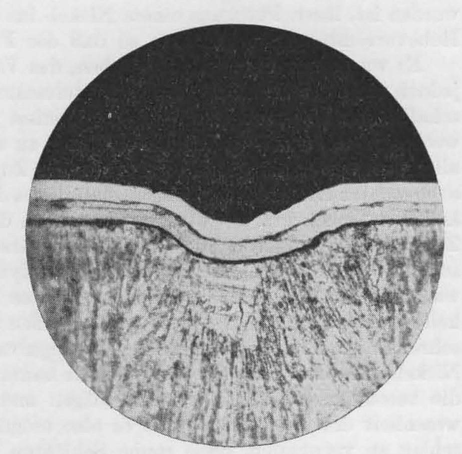


Abb. 676. Ni 11 μ, Cr 9 μ. 345 ×.

Die Druckplatten werden am besten unter völlig gleichbleibenden Temperatur- und Stromverhältnissen, also ohne Stromunterbrechungen erzeugt, wobei meist ununterbrochener Tag- und Nachtbetrieb erforderlich ist, der am besten unter Zuhilfenahme geeigneter Akkumulatoren für den Nachtbetrieb ausgeführt wird, sofern Aggregate oder Umformer dafür nicht zur Verfügung stehen. Hierzu sei auf die Abhandlung von A. WOGRINZ[1]) verwiesen. Will man Galvanos über die übliche Arbeitszeit herstellen, bei denen nach Erreichung einer bestimmten Niederschlagsstärke der Strom selbsttätig ausgeschaltet wird, so lassen sich dafür besondere Uhren verwenden, die nach einer bestimmten, jeweilig einstellbaren Zeit den Strom des Antriebsmotors für das Aggregat automatisch ausschalten, so daß damit die von diesem gespeisten Galvanoplastikbäder ebenfalls stromlos werden.

Hierbei erfolgt die Bedienung der Uhr im allgemeinen in der Weise, daß der Zeiger derselben auf den Zeitpunkt eingestellt wird, zu welchem die Maschine ausgeschaltet werden soll. Sobald der rückwärts laufende Zeiger an diesen Punkt gelangt, werden durch Ansprechen eines Kontaktes die Spulen stromlos gemacht, so daß auf der Niederspannungsseite der Unterspannungsausschalter abgeschaltet wird, während sich auf der Motorseite des Aggregates der Motorschutzschalter auslöst, so daß beide Maschinen abgeschaltet werden. Auf diese Weise wird vermieden, daß das Galvanoplastikbad als Element auf die Niederspannungs-Dynamomaschine wirken und eine Umpolung derselben veranlassen könnte.

Trotzdem man nach dem Vorhergesagten mit den verchromten Nickel-Kupfergalvanos beim Banknotendruck sehr günstige Resultate erzielt, hat man in Amerika dieses Verfahren verlassen und ist zu einer Methode übergegangen, bei der an Stelle einer starken Kupferschicht als eigentliches Material der Druckplatte eine Aufeinanderschichtung galvanoplastisch erzeugter Kupfer- und Nickelniederschläge tritt. NICOLAUS berichtet über dieses außerordentlich interessante Verfahren in einem Aufsatz: „Meine dritte Studienreise nach Nord-Amerika“[2]) wie folgt:

„Die größte Umwälzung seit meinem letzten Besuch in der staatlichen Wertdruckerei ist auf dem Gebiete der Wertplattenanfertigung vor sich gegangen. Während früher alle Druckplatten ausschließlich im Übertragungsverfahren durch Abwalzen auf der Transferpresse und Cyankalihärtung hergestellt wurden, ist man jetzt zur Galvanoplastik übergegangen. Die Hälfte der etwa 40 Übertragungsmaschinen stand still, und eine gewaltige Personenverminde-

[1]) Metall (1914) S. 105/7.
[2]) Arch. Buchgewerbe 67 (1930) S. 1/9.

rung hat stattgefunden. Aus diesem Grunde hat sich das Personal zuerst, und zwar mit Erfolg, der neuen Einführung widersetzt, so daß im Jahre 1922 die Versuche eingestellt werden mußten; sie sind aber jetzt wieder aufgenommen und mit großem Erfolg durchgeführt worden. Für den galvanischen Niederschlag der Druckplatten werden Nickelmatern angefertigt. Die Nickelmatern werden mit Graphit eingestäubt und kommen dann in die Badkästen, in denen der Aufbau der Platten erfolgt, und zwar abwechselnd aus Nickel- und Kupferschichten. Der ganze Prozeß dauert 24 Stunden, und stündlich wechselt die Platte, nachdem sie gründlich abgespült worden ist, ihren Platz aus einem Nickel- ins Kupferbad. Hierzu sind vorzügliche Wasch- und Hebevorrichtungen vorhanden, so daß der Plattenwechsel mechanisch erfolgt.

Es wurde mir Gelegenheit gegeben, das Verfahren bis ins einzelne zu studieren. Es ist hier jedoch nicht der Platz, alle die hochinteressanten und bis ins kleinste durchgearbeiteten wissenschaftlichen Untersuchungen und Ergebnisse auszuführen. Jedenfalls führt der Gebrauch abwechselnder Kupfer- und Nickelschichten zu einer größeren Zugfestigkeit als bei Kupferplatten allein, und zwar beträgt die Erhöhung der Zugfestigkeit rund 50%. Mikroskopische Prüfungen so erzeugter Niederschläge zeigen, daß dieses Ergebnis nicht allein durch die größere Zugfestigkeit des Nickels erzeugt wird, sondern auch durch die Struktur des Kupfers, welche durch die Zwischenschaltung von Nickelschichten verändert wird. Die Gegenwart jeder einzelnen Nickelschicht verhindert die Neigung des elektrolytischen Kupfers, in unregelmäßigen Kristallen zu wachsen. Die Struktur der dünnen Schichten ist feinkörnig und hat deshalb eine höhere Festigkeit, als wenn sie aus grobkörnigen Kristallen bestehen würde, wozu die Neigung sich im Fortschreiten des Prozesses bei reinen Kupfergalvanos immer mehr verstärkt. Die Anwendung von Nickelschichten verhindert demnach die baum- und warzenförmigen Niederschläge des Kupfers, die besonders bei dicken Niederschlägen und hohen Stromstärken eintreten. Durch die Anwesenheit der Nickelschicht ist es also möglich, höhere Stromstärken für den Kupferniederschlag zu verwenden, ohne rauhe Schichten zu erhalten, zu deren Bearbeitung unnötig Zeit und Material aufgewendet werden muß. Die abwechselnden Schichten werden so niedergeschlagen, daß etwa 25% Nickel in den Galvanos enthalten sind, und sind so angeordnet, daß sich eine gute Bearbeitung der Plattenrückseite ausführen läßt. Die fertigen Platten werden an den Rändern und an der Rückseite genau bearbeitet und sogar geschliffen, um normale Dicke und Größe zu erhalten. Alsdann erhalten sie noch einen Chromüberzug und werden darauf zum Druck der Staatspapiere benutzt. Sie geben Abdrücke, die an Aussehen und Schärfe denen von Stahlplatten vollkommen gleichen, sie in gewisser Weise sogar noch übertreffen. Durchschnittlich werden ungefähr 400000 Abdrücke von einem Schichtgalvano mit Chromierung erhalten, und es ist anzunehmen, daß sich bei weiterer Vervollkommnung des Verfahrens die Zahl noch weiter steigern wird. Daß hierdurch auch eine weitere Sicherung der Wertpapiere eintritt, sei nur nebenbei erwähnt; denn es ist selbstverständlich, daß die Identität des Abdruckes besser gewahrt bleibt, wenn von derselben Platte eine möglichst hohe Zahl von Abdrücken erzielt werden kann."

Eine noch eingehendere Beschreibung dieses Verfahrens findet sich in dem Aufsatz von W. Blum und Th. F. Slattery[1]), aus dem noch folgende Einzelheiten angeführt werden sollen:

Bei der Herstellung der Druckplatten wird zunächst eine Nickelschicht bei 1,1–2,2 A/dm² in sechs Stunden abgeschieden, die eine Stärke von etwa 0,125 mm hat. Dann werden ungefähr sechs Tage lang in Abständen von etwa einer Stunde abwechselnd Nickel- und Kupferschichten abgeschieden. Die im Nickelbad angewendete Stromdichte beträgt etwa 2,2 A/dm² und für das Kupfer etwa 5,4 A/dm², so daß die entsprechenden Schichtstärken ungefähr im Verhältnis 1:3 stehen; mit anderen Worten, die Platten enthalten ungefähr 25% Nickel.

Eine abschließende Kupferschicht wird alsdann in 1–2 Tagen abgeschieden. Letztere wird zum größten Teil durch die nachfolgende maschinelle Bearbeitung wieder abgetragen. Ihr Hauptzweck besteht darin, irgendwelche geringe Vertiefungen, die am Schluß der abwechselnden Nickel- und Kupferabscheidungen noch vorhanden sein sollten, auszufüllen. Nach Ablösung werden die Platten rück-

[1]) Chem. metall. Engng. 25 (1921) S. 320/1.

seitig maschinell bearbeitet; die auf diese Weise hergestellten Druckplatten werden erfolgreich zum Drucken von Staatspapieren verwendet und liefern Abdrücke, die den von Stahlplatten abgezogenen in Aussehen und Genauigkeit völlig gleichwertig sind.

Es ist uns möglich gewesen, einen Abschnitt eines derartig erzeugten Schichtgalvanos metallographisch zu untersuchen. Die Abb. 677 zeigt die aufeinanderfolgende Schichtung der Kupfer- und Nickelschichten in achtfacher Vergrößerung und die Abb. 678 die einzelnen Schichten in 40facher Vergrößerung, woraus hervorgeht, daß die einzelnen Schichten nicht überall die gleiche Stärke besitzen.

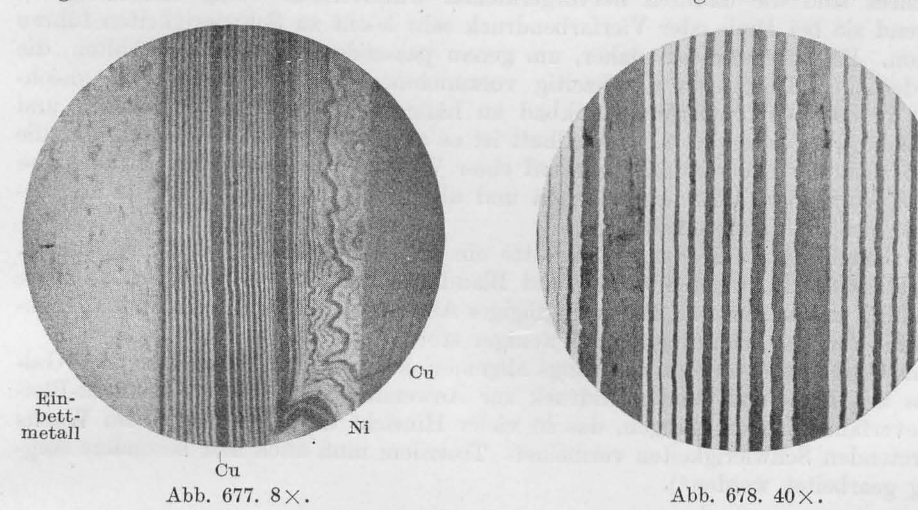



Abb. 677. 8×. Abb. 678. 40×.

Zum Drucken der Banknoten selbst dienen in der Praxis heute meistens sogenannte Liniendruckmaschinen, bei denen die galvanoplastisch hergestellten und verchromten Platten nach dem Rundbiegen auf rotierende Zylinder aufgespannt werden.

In verschiedenen Staatsdruckereien, u. a. auch in USA., hat man übrigens auch das letztgenannte Herstellungsverfahren der Banknotendruckplatte verlassen und ist zur Anwendung von Druckplatten auf dem Wege der Eisengalvanoplastik übergegangen (siehe dort).

**2. Herstellung von Rundgalvanos.**

Allgemein ist es üblich, für diesen Zweck die plan erzeugten, hintergossenen Galvanos in geeigneten Biegeapparaten auf den Umfang des Plattenzylinders der Rotationsmaschine zu biegen, oder die besonders gut verzinnten Niederschläge im Rundgießinstrument zu hintergießen, was auch unter Druck geschehen kann.

Trotzdem ist es bei großen Galvanos schwierig, eine einwandfrei passende Rundung zu erhalten, besonders bei Rundgalvanos für Mehrfarbendruck, weshalb man auch dazu übergegangen ist, das Hintergießmetall auf der Rückseite teilweise auszusparen, um auf diese Weise die beim Biegen großer Platten auftretenden Spannungen zwischen Kupfer und Hintergießmetall auszugleichen.

Nähere technische Einzelheiten über dieses Verfahren sind aus dem Aufsatz „Die Herstellung von Rundgalvanos“ von F. Claus[1]) zu entnehmen.

[1]) Reproduktion 9 (1938) S. 129/31.

### 3. Galvanos für Drei- und Vierfarbendruck.

Handelt es sich darum, Galvanos für diesen Zweck anzufertigen, so muß mit besonderer Sorgfalt vorgegangen werden. Bekanntlich müssen bei derartigen Galvanos Punkt auf Punkt des Rasters genau passen, damit nicht ein verschwommenes Bild erhalten wird. Der Hauptgrund für nicht völliges Passen derartiger Galvanos ist bedingt durch das nachträgliche Hintergießen der dünnen Kupferhaut. Die an sich geringen Unterschiede sind je nach der Dicke der Kupferhaut und je nach der Temperatur und Zusammensetzung des Hintergießmetalles variabel. Bei einfarbigen Klischees sind die dadurch hervorgerufenen Unterschiede völlig bedeutungslos, während sie bei Drei- oder Vierfarbendruck sehr leicht zu Schwierigkeiten führen können. Es empfiehlt sich daher, um genau passende Galvanos zu erhalten, die erforderlichen Prägungen gleichzeitig vorzunehmen und alle Prägungen gleichzeitig in das Kupfergalvanoplastikbad zu hängen, gleich stark zu machen und gleichzeitig zu hintergießen. Vorteilhaft ist es auch, sofern es die Größe zuläßt, die erforderlichen 3 oder 4 Prägungen auf einer Wachsplatte vorzunehmen, um diese in das Kupferplastikbad einzuhängen und als Ganzes in üblicher Weise zu verzinnen und zu hintergießen.

Verbietet die Größe der Druckplatte ein solches Verfahren, so ist es ratsam, wenigstens die Ätzungen für Rot- und Blaudruck zusammen zu prägen, da diese unbedingt passen müssen. Ein geringfügiges Abweichen der zum Gelbdruck dienenden Galvanos ist erfahrungsgemäß weniger störend.

Im Großbetrieb ist man allerdings allgemein auch bei der Herstellung von Galvanos mit Drei- und Vierfarbendruck zur Anwendung des ALBERT-FISCHER-Bleiprägeverfahrens übergegangen, das in vieler Hinsicht die beim Prägen im Wachs auftretenden Schwierigkeiten vermeidet. Trotzdem muß auch hier besonders sorgfältig gearbeitet werden[1]).

### 4. Herstellung von Wasserzeichen.

Die auf Banknoten, Wertpapieren usw. beim durchfallenden Licht ersichtlichen Bilder werden auf dem Wege des Wasserdruckverfahrens gewonnen, das ein sehr schönes Anwendungsgebiet der Galvanoplastik darstellt. Die dabei erzeugten Bilder dienen vornehmlich dazu, die Nachahmung bzw. Fälschung der Wertpapiere zu erschweren, weshalb dieses Verfahren bei dem heutigen Banknotenumlauf besonderes Interesse beanspruchen kann. Nachstehend geben wir eine kurze Erläuterung des Verfahrens[2]):

Die Wasserzeichen sind das Resultat eines besonders geleiteten Papierschöpfprozesses. Der Papierbrei wird auf entsprechend profilierte Siebe aus Bronzedraht aufgetragen. Wenn das Papier die nötige Konsistenz angenommen hat, wird es von dem Siebe abgenommen, getrocknet und gepreßt. Die Herstellung der Formplatten für diese Siebe erfolgt auf galvanoplastischem Wege. Man stellt sich eine Preßmatrize und eine Preßpatrize her, zwischen denen man das Bronzesieb profiliert. Um die geeignete Form für die Galvanoplastik zu bekommen, schneidet der Künstler das Bild in durchscheinendes Wachs von etwa 20–40 mm Dicke vertieft ein, modelliert gewissermaßen in dieser von unten beleuchteten Wachsplatte das Bild, das aber nur sichtbar wird, wenn es im durchfallenden Lichte betrachtet wird.

Diejenigen Stellen, welche später im Papier einen lichten Effekt geben sollen, werden im Wachs tiefer, später als Schatten erscheinende Partien weniger tief ge-

---

[1]) F. CLAUS: Reproduktion 8 (1937) S. 164/5.

[2]) Vgl. auch W. PFANHAUSER: Z. Elektrochem. 20 (1914) S. 443; F. HELMBERGER: Klimschs Druckerei-Anz. 54 (1927) S. 1519/23.

schnitten. Ist diese sehr komplizierte Künstlerarbeit getan, dann wird die Wachsplatte graphitiert und im Kupferbade die Matrize und von dieser unter Anwendung einer Trennschicht die Patrize verfertigt. Zwischen diesen scharf aufeinanderpassenden Kupfergalvanos wird die Formgebung des Bronzesiebes vorgenommen, das Sieb auf einen Rahmen gespannt und der Papierbrei aufgetragen. Der Papierbrei erhält an den Stellen, wo Vertiefungen in dem Siebe sind, eine dickere Schicht; an den hochliegenden Partien des Siebes kann sich dagegen nur eine dünnere Breischicht ablagern. Diese Höhenunterschiede ergeben in dem so hergestellten Papier sehr schöne Lichteffekte und zeigen die genaue Kopie des auf dem Wachs erzeugten Bildes. Im trockenen Zustand, also im Papierbogen, erscheinen diese Stoffanhäufungen als dicke, die Aussparungen dagegen als dünne Stellen. Gegen das Licht gesehen, ergibt sich aus der unterschiedlichen Durchlässigkeit des Strahles das Wasserzeichenbild.



Abb. 679.

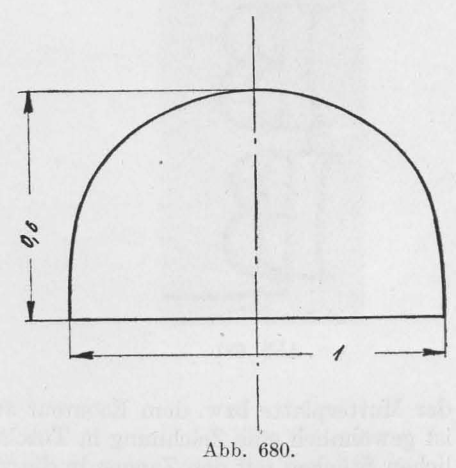
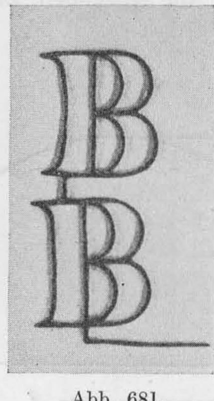



Abb. 680.

Wasserzeichenformplatten können auch von gegerbten Lichtdruckplatten direkt galvanoplastisch abgenommen werden, wobei das erzeugte Negativ vom Ziseleur nachgearbeitet und nach entsprechender Isolierung usw. erneut in das galvanoplastische Bad zur Herstellung der erforderlichen Patrize eingehängt wird. Vorher muß man aber über eine Schellackpatrize eine dickere Zinnfolie über den ersten Abdruck legen. Diese Zinnfolie bleibt auf der Matrize und wird mit dieser in das Bad gehängt. Es erfolgt dies zu dem Zwecke, eine Zwischenschicht in der Stärke des Papiersiebes zu erzeugen, welches mit dieser Matrize und Patrize geprägt werden soll. Beide gewonnenen, in ziemlich starker Schicht erzeugten galvanoplastischen Niederschläge werden hart hintergossen und auf die gewünschte Stärke gehobelt. Abb. 679 zeigt ein solches Wasserzeichen.

Es gibt jedoch noch einen einfacheren Weg der Herstellung von Wasserzeichen, wobei man von einer aus Profildraht hergestellten Originalform ausgeht. Derartige Wasserzeichen werden vielfach bei der Herstellung von Schreibpapieren, Zigarettenpapieren und dergleichen verwendet und lassen sich verhältnismäßig rasch und billig anfertigen. Der für diesen Zweck benötigte Profildraht wird aus verzinntem Kupferdraht gezogen. Man benutzt meistens einen Profildraht nach Abb. 680, also einen Profildraht von etwa 0,6 mm Höhe, oben abgerundet und von etwa 1 mm Breite.

Für Seiden- bzw. Zigarettenpapier wird meist ein noch etwas feinerer Profildraht benutzt. Zur Herstellung des zunächst erforderlichen Modelles benötigt man flache halbrunde und runde Fassonzangen, wie sie z. B. auch der Uhrmacher benötigt, Flach- und Hakenschaber, Stichel und einen elektrischen Lötkolben, dessen Spitze abgeschnitten wird, um als Wärmekolben zum Aufsetzen der fertigen Zeichen auf der Mutterplatte zu dienen. Ferner wird ein kleiner Schmelzlöffel gebraucht, über dessen Ausguß ein kleines Blech, das mit einem kleinen Loch versehen ist, aufgeschweißt ist, mit dessen Hilfe man sich das benötigte Fadenzinn herstellt, das man braucht, um die aus Profildraht geformten Zeichen zu verzinnen und auf



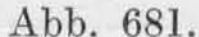


Abb. 681.



Abb. 682.

der Mutterplatte bzw. dem Ecouteur aufzulöten. Das Original des Wasserzeichens ist gewöhnlich eine Zeichnung in Tusche. Der gezogene Fassondraht wird in handlichen Stücken mit den Zangen in die von der Zeichnung verlangte Form gebracht. Durch Auflegen auf die Zeichnung überzeugt man sich vom Passen der gebogenen Drähte. Hierbei ist zu beachten, daß die Flachseite stets gerade liegt. Notwendige Korrekturen kann man mit einem kleinen Holzhammer auf einer Richtplatte vornehmen. Ist so das gewünschte Zeichen nach der vorliegenden Zeichnung vollständig gebogen, lötet man die Stücke auf eine verzinnte Messingplatte sauber auf. Am besten geschieht dies unter Zuhilfenahme einer elektrischen oder Gaskochplatte, wobei man die Temperatur entsprechend dem Schmelzpunkt des Fadenlötzinnes einstellt. Ein Zusatz von Wismut zu dem Lötzinn erleichtert das Auflöten bedeutend. Nach sauberem Auflöten der gebogenen Drahtstücke auf der Mutterplatte läßt man diese erkalten und entfernt etwa zuviel zugelaufenes Zinn durch Schaben, bis die Zeichen klar auf der Platte stehen. Je sauberer das Modell ist, um so sauberer ist nachher die davon geprägte Matrize, wobei besonders auf sauberen Grund der Mutterplatte zu achten ist, da nur die geprägte und graphitierte Zeichnung im Kupferbad zuwachsen soll. Das so erhaltene Original wird mit Prägewachs abgeprägt. Man verwendet für diesen Zweck entweder käufliches Prägewachs oder stellt sich solches durch Zusammenschmelzen von Bienenwachs unter Zusatz von Paraffin oder Graphit selbst her, wobei je nach Jahreszeit etwas venezianischer Terpentin zuzufügen ist.

Da nur das Zeichen selbst und nicht die Fläche benötigt wird, beseitigt man mit einer gut abgezogenen Ziehklinge alles Überflüssige an der Oberfläche und läßt nur das geprägte Zeichen im Grund zurück. Durch angesetzte Feinkupferdrähte an den Ausläufern der Zeichnung in der Prägung wird ein schnelles Zugehen im

Kupfergalvanoplastikbad erreicht, und zwar benutzt man am besten sogenannte Zellenapparate[1]).

Ist die Matrize in allen Teilen der Zeichnung genügend mit Kupfer gefüllt, so spült man die aus dem Bad genommene Matrize mit Wasser ab. Das Ablösen des galvanoplastisch erzeugten Niederschlages darf nicht mit heißem Wasser vorgenommen werden, da sich sonst die Drähte schwer verzinnen lassen. Man muß vielmehr das Ablösen auf trockenem Wege vornehmen, um ohne Schwierigkeiten die verzinnten Zeichen auf dem Ecouteur auflöten zu können.

Abb. 681 und 682 zeigen zwei Beispiele von Wasserzeichen, die in der vorstehend beschriebenen Weise erhalten wurden.

**5. Herstellung von Prägegalvanos für Etikettenprägung sowie von Druckplatten für Briefmarken.**

Für die Herstellung der geprägten Zigarrenetiketten, sogenannter Zigarrenbändchen, und Aufleger in Zigarrenkisten werden Prägegalvanos benötigt, die von einer Originalgravur gewonnen werden. Die in Frage kommenden Etiketten werden meistens im Steindruck in mehreren Farben bis zu 48–50 Stück zusammengetragen. Jedes Etikett hat seine Paßkreuze, wie sie der Umdrucker zum Zusammenstellen der Farben und Formen benötigt. Diese Paßkreuze müssen natürlich auch auf den Originalgravuren vorhanden sein und dienen zum Einsetzen der Punkturen bzw. Punkturspitzen, sowie gleichzeitig als Träger der Patrize, welche aus zusammengeleimten Holzpappen besteht und zum Prägen der benötigten Zinnfolie mit einer mehrfach aufgetragenen und angewärmten Schellackschicht versehen wird. Die Gravur wird vor dem Prägen mit einem mäßig feuchten Lappen abgerieben und die angewärmte Schellackpatrize durch eine Kniehebelpresse hineingetrieben. Da nun die Gravuren manchmal recht tief sind, muß noch fehlendes Material nachgetragen werden, bis die Patrize völlig klar ausgeprägt ist. Meist wird mit zwei- bis dreimaligem Nachprägen bei vorherigem Anwärmen dieser Zweck erreicht. Die eigentliche Prägung für das galvanoplastische Bad wird nunmehr unter Zwischenlegen einer stärkeren Zinnfolie hergestellt. Ein Graphitieren dieser Folie ist überflüssig, da sich dieselbe im Kupfergalvanoplastikbad sofort bei Stromdurchgang mit Kupfer überzieht. Ein stromloses Einhängen muß unbedingt vermieden werden und führt zur Zerstörung der Folie.

Bei Zigarrenbändern werden bis zu 50 solcher Folien auf einem Bogen zusammengestochen. Man fertigt sich von dem Paßbogen zunächst eine entsprechende Folie an, indem man Paßbogen und Folie an den Paßkreuzstellen mit einer Nadel durchsticht. Die über Eck befindlichen Löcher dienen den in der Originalgravur befestigten Punkturen als Haltepunkt. Über die Folie wird die Patrize gesetzt und durch einen Druck in der Presse die Prägung vollzogen. Nun wird Prägung um Prägung neben- und untereinander gesetzt, bis das verlangte Format ausgefüllt ist, und zwar werden die Prägungen auf einer gewachsten Bleiplatte mit der nötigen Sorgfalt befestigt. Für diese Arbeiten ist größte Sorgfalt und Gewissenhaftigkeit erforderlich. Von der so erhaltenen Matrize wird ein meist mehrere Millimeter starkes Galvano erzeugt, das je nach Tiefe der Prägung auf Eisen- oder Messingplatten durch Aufschrauben montiert wird. Der Kupferniederschlag soll jedenfalls so stark sein, daß man nach längerer Benutzung und Flacherwerden der Prägung die Möglichkeit hat, eine Nachgravur vorzunehmen. (In ähnlicher Weise kann man auch derartige Prägegalvanos auf dem Wege der Eisengalvanoplastik, z. B. für die Erzeugung von Schneidebuchstaben und Plakaten, gewinnen. Als Prägematerial

---

[1]) Siehe S. 1231.

dienen in diesem Falle 1–2 mm starke Bleifolien. Die fertigen Eisenniederschläge werden nachträglich mit Messing im Sandkasten hintergossen und plan gehobelt.)

In entsprechender Weise werden auch die Druckplatten für Briefmarken, kleine Wertmarken und dergleichen erzeugt. Zum Prägen dienen hier Bleifolien, die etwas härter als das gewöhnliche Prägeblei sein sollen. Die aus Stahl hergestellten Gravuren werden in einen entsprechenden Stahlblock eingepaßt. Die Prägung erfolgt durch einen Stempel, welcher in dem Block Führung hat. Die zwischengelegte Bleifolie wird durch Druck in die Gravur gedrückt und verläßt den Block nach der Prägung in verschiedenen Druckstufen, fertig zum Zusammenstellen für einen Bogen im Bronzerahmen. Dieser Bronzerahmen wird allseitig bis auf die Bildseite der Briefmarkenform mit Guttapercha isoliert, mit schwacher Weinstein- oder Sodalösung entfettet und gelangt so vorbereitet in das galvanoplastische Bad. Derartige Formen im Bronzerahmen sind oftmals so schwer, daß sie mit einem Flaschenzug gehoben werden müssen. Ist im Galvanoplastikbad der Niederschlag in der verlangten Stärke erzeugt, wird die Form aus dem Bad gehoben, gründlich gespült, die Guttaperchaabdeckung entfernt und rückseitig in der Form verzinnt. Dieses Verzinnen hat den Zweck, etwaiges Ausbrechen von Knospen bei dem nachfolgenden Abhobeln der Rückseite des Niederschlages zu vermeiden. Selbstverständlich wird die Form durch aufgespannte Leisten gesichert, damit sich der Niederschlag nicht vorzeitig ablösen kann. Die fertig gehobelte Form mit dem Niederschlag wird nunmehr von allem überflüssig angesetzten Kupfer gereinigt, zerschnitten, nach Lehren justiert und gebohrt, dann auf eisernem Fundament zu Bogen zusammengestellt, die an den Drucker für die Schnellpresse gelangen. (Vielfach werden derartige Druckplatten auch in Nickel erzeugt, gelangen zur Verstärkung ins saure Kupferplastikbad und werden nach vollständiger Justierung usw. in einem Halter verchromt, in gleicher Weise wie dies im vorherigen Kapitel schon beschrieben wurde.)

**6. Druckplatten für die Liniendruckmaschine nach dem direkten und indirekten Verfahren, besonders für Banknoten- und Briefmarkendruck.**

Die galvanoplastisch hergestellten Platten für Banknoten und Briefmarken, wie sie für die Liniendruckmaschine benötigt werden, weichen in ihrer Herstellungsweise wenig von der allgemein üblichen Arbeitsweise ab. Vielfach haben sie aber besonders große Abmessungen, die sich bis zu der Größe von 650 × 1000 mm erstrecken. Die Länge der Platten ist unveränderlich und bedingt durch den gleichbleibenden Umfang des Aufspannzylinders, so daß sich nur die Breite der Platten ändert. Im allgemeinen ist es üblich, eine Niederschlagsstärke von 2 mm zu wählen, so daß, mit Rücksicht auf die notwendige glatte Rückseite, auf Reinhaltung der Bäder besonders geachtet werden muß.

Neuerdings werden die Platten auf der Rückseite noch geschliffen, um ihre Lebensdauer zu erhöhen.

An und für sich werden sie zwecks Erzielung höherer Druckauflagen in der bereits beschriebenen Weise entweder nachträglich vernickelt und verchromt oder als Nickel-Kupfer-Galvanos hergestellt und zusätzlich verchromt. Hierbei ist es vielfach üblich, die Platten vor der Verchromung leicht und vorsichtig zu polieren, wodurch Druckergebnisse, wie sie sonst nur von Stahlstichplatten erreichbar sind, erhalten werden.

Die Herstellung derartiger Druckplatten für Banknoten erfolgt im allgemeinen im direkten Verfahren, wobei bis zu 16 Banknoten auf dem Bogen vereinigt sind. Der Einbau der einzeln gewonnenen Abdrücke geschieht auf einer dem Format entsprechenden Mutterplatte. Diese eine ziemlich große Form darstellende Matrize

wird in einem bewegten Galvanoplastikbad eingehängt, durch tägliches Drehen auf möglichst gleichmäßige Stärke gebracht, nachher auf der Rückseite bearbeitet bzw. geschliffen, mit den nötigen Löchern für die Aufspannung versehen und schließlich vernickelt und verchromt.

Das indirekte Verfahren setzt den Besitz einer hydraulischen Bleiprägepresse neben einigen anderen noch erforderlichen Vorrichtungen für die Montage der gewonnenen Platten voraus. Es arbeitet schneller, genügt aber für die Herstellung von Briefmarken vollständig. Es ist hierbei zu berücksichtigen, daß die Herstellung der Mutterplatten für 400 Briefmarken, wie sie meistens in einer Matrize vereinigt sind, auf direktem Wege ziemlich langwierig wäre, weshalb man also hier den indirekten Weg wählt. Die Behandlung der sehr wertvollen Originale muß mit größter Sorgfalt erfolgen. Durch die Herstellung der sogenannten Vater-, Mutter- und Sohnplatten ist man aber vor Zufälligkeiten geschützt.

**7. Herstellung von Prägeplatten für Leder.**

Prägeplatten für Lederpressungen, die auf galvanoplastischem Wege hergestellt werden, finden in der Praxis weitgehende Anwendung und dienen dazu, die Narbungen edler Ledersorten auf andere Leder, wie Schafleder, Kalbleder und dergleichen, oder auch Maserungen von Geweben zu übertragen. Zu diesem Zweck wird z. B. das Lederstück, von dem eine galvanoplastische Prägeplatte hergestellt werden soll, zuerst in geschmolzenes Wachs getaucht. Das Wachs soll aber nicht über 50° heiß sein, weil sich sonst das Leder zusammenzieht. Nach dem Tränken wird das Leder auf einer ebenfalls mit Wachs getränkten Holzplatte, die mit Bleiblech überzogen ist, oder auf einer Schieferplatte durch Messing- oder Kupferstifte festgenagelt bzw. -gespannt und hierauf, möglichst noch in handwarmem Zustande, mit einer Borstenbürste blankgebürstet. Die Nägel werden gleichzeitig mit einem Kupferdraht untereinander derart verbunden, daß der Kupferdraht genau auf dem Leder liegt, wobei man darauf achtet, daß nachträglich alle Stellen des Leders, die von dem Kupferdraht berührt werden, nochmals mit geschmolzenem Wachs überpinselt werden, damit der Kupferdraht nicht hohl liegt. Der Kupferdraht wird dann blankgeschabt, so daß ein glatter Übergang zwischen dieser Kupferleitung und dem aufgespannten Leder erzielt wird. In manchen Fällen ist es auch üblich, statt der Tränkung mit Wachs, nur die Rückseite durch Aufpinseln eines Asphaltlackes zu imprägnieren, in der vorgeschriebenen Weise auf einer Holz- oder Metallplatte zu befestigen und durch Aufspritzen einer Benzin-Wachs-Lösung, Kopallacklösung oder dergleichen das Haften des Graphits zu erreichen. Es wird also das Leitendmachen durch Graphitieren vorgenommen, zuweilen unter Beifügung von etwas Kupferschliff, um die Leitfähigkeit der graphitierten Lederfläche zu erhöhen. Die so vorbereitete Platte, die natürlich so schwer sein muß, daß sie in der Badflüssigkeit nicht schwimmt, wird nun unter Zuhilfenahme geeigneter Einhängehaken in das Bad gebracht und hierauf im Kupfer-Galvanoplastikbad bei einer Spannung von etwa $1^1/_2$ V verkupfert. Das Leder bleibt solange im Bade, bis die Schicht etwa 2 mm stark geworden ist, wozu meistens eine Zeit von etwa 1 Woche bei ununterbrochenem Tag- und Nachtbetrieb oder entsprechend längere Zeit, wenn nur 8 Stunden gearbeitet wird, erforderlich ist. Sobald die Schicht die gewünschte Dicke erreicht hat, wird die Platte aus dem Bad genommen und mit heißem Wasser übergossen, wobei sich die Kupferplatte von dem gewachsten graphitierten Leder leicht abheben läßt. Hierauf folgt eine Reinigung der Platte in Benzin oder dergleichen und ein Abbürsten mit nassem Bimssteinmehl, dem man etwas Cyankaliumlösung zufügt, um eine vollkommen blanke Oberfläche zu erhalten. Die Lederprägung selbst erfolgt in der Weise, daß zwischen zwei Platten,

also einer oberen und einer unteren Kupferplatte, das Leder gespannt und unter einer hydraulischen Presse gepreßt wird. Es ist also hier noch eine Gegenplatte, eine Patrize, von der wie erwähnt hergestellten Kupfermatrize notwendig, die man in folgender Weise erzeugt:

Die gut gereinigte, blanke, etwa 2 mm starke Kupferplatte wird am Rande von den Knospen befreit, am besten unter Zuhilfenahme einer scharfen Schere oder einer Feile. Die Rückseite wird mit Hintergießmetall nach vorheriger Verzinnung hintergossen.

Wenn die Oberfläche nicht genügend glatt ist, wird der hintergossene Teil nachträglich noch abgefeilt oder abgehobelt. Ist dies geschehen, putzt man die Oberfläche nochmals blank, entfettet, übergießt zur Erzielung einer Trennschicht mit einer cyanidischen Silberlösung, spült mit Wasser ab und übergießt mit einer weingelben Lösung von Jod in Alkohol[1]). Die so vorbereitete Platte wird nunmehr erneut in das Kupfergalvanoplastikbad eingehängt, nachdem man sie vorher rückseitig mit Wachs, Asphaltlack oder dergleichen abgedeckt hat. Auch hier wird das Negativ der ersten Kupferplatte etwa 2 mm stark getrieben, worauf nach dem Abfeilen der Ränder durch Zwischenschieben eines Messers oder eines Hartholzkeils in einfacher Weise eine Trennung beider Platten vorgenommen wird, von denen die letzterhaltene nachträglich ebenfalls hintergossen wird. In ähnlicher Weise werden auch Prägeplatten zur Erzielung künstlicher Narbungen, Maserungen und Textilbildungen für Tapetendruck und ähnliche Zwecke erhalten.

### 8. Naturselbstdruck.

Man bezeichnet damit ein Verfahren zur galvanoplastischen Reproduktion von Blättern, Moosen, Algen und sonstigen Naturprodukten, das von dem Direktor der Staatsdruckerei Wien, v. Auer, stammt. Es besteht darin, den zu reproduzierenden flachen Gegenstand, z. B. ein Blatt, zwischen einer Bleiplatte und einer Stahlplatte einem kräftigen Druck auszusetzen und den erhaltenen naturgetreuen Abdruck galvanoplastisch zu reproduzieren. Bei zarten Objekten empfiehlt es sich, die Abformung nicht in Blei, sondern in Guttapercha oder Wachs nach vorheriger guter Graphitierung oder Einölung des Originales vorzunehmen, in welcher Weise sich auch von Spitzen, feinen Geflechten und dergleichen galvanoplastische Kopien erhalten lassen. Sollen von Pflanzenteilen oder auch von gewissen Insekten Abdrucke dieser Art hergestellt werden, so wird zunächst eine Trocknung und Pressung zwischen Fließpapier vorgenommen; hierauf folgt ein erneutes, ungefähr $^1/_4$stündiges Einlegen in Wasser und Trocknen zwischen Fließpapier, das man vier- bis fünfmal wiederholt, um den abzuformenden Teilen möglichst alle löslichen Bestandteile zu entziehen und die Fasern zähe zu machen. Nach dieser Vorbereitung legt man die Teile auf eine glatte Bleiplatte, überdeckt mit einer glatten Stahlplatte und läßt beide durch zwei entsprechend einstellbare Walzen hindurchlaufen, in ähnlicher Weise, wie die Prägung mittels Kalanders erfolgt. Man erhält auf diese Weise die genaueste Kopie des behandelten Gegenstandes mit aller Feinheit seiner Struktur, deren galvanoplastische Vervielfältigung nach dem bereits Gesagten leicht durchzuführen ist.

### 9. Korrektur von Land- und Seekarten auf galvanoplastischem Wege.

Früher war es üblich, Berichtigungen auf Druckplatten zur Herstellung von Land- oder Seekarten in der Weise vorzunehmen, daß die betreffenden Stellen von der Rückseite aus flachgeklopft wurden und die notwendigen Änderungen durch neues Ausstechen auf der Vorderseite erfolgten.

---

[1]) Siehe S. 1216.

Machen sich jedoch solche Korrekturen häufiger erforderlich, so wird das Kupfer derartig mürbe, daß sich weitere Änderungen in gleicher Weise nicht mehr durchführen lassen. Aus diesem Grunde hat für diesen Zweck, insbesondere bei Generalstabskarten, Seekarten, Meßtischblättern usw., das galvanoplastische Einlagerungsverfahren sehr vorteilhaft Eingang gefunden. Man geht hierbei in ähnlicher Weise vor wie bei der Korrektur von Holzschnitten, bei denen man Holzpflöcke einsetzt, dieselben eben absticht, mit der Umgebung ausgleicht und mit der neuen Zeichnung versieht. Die auf den Kupferplatten auszubessernden Stellen werden mit schmalen Glas- oder Celluloidleisten umgeben, die mit Wachs, Paraffin oder dergleichen auf der Platte festgeklebt werden. Auf diese Weise wird an jeder auszubessernden Stelle ein kleiner Badbehälter geschaffen, den man mit angesäuerter Kupfervitriollösung füllt. Es folgt nun zunächst eine Entkupferung dieser Stellen, wobei die Kupferplatte mit dem positiven Pol eines Akkumulators oder Umformers verbunden wird, unter Anwendung einer Spannung von 2 V. Während der elektrolytischen Ablösung werden die betreffenden Stellen öfters mit einem weichen Pinsel überstrichen. Ist auf diese Weise eine genügende Menge Kupfer von der Unterlage elektrolytisch gelöst, so folgt durch Umkehrung des Stromes die Einlagerung eines neuen Kupferniederschlages. Damit der Niederschlag jedoch die erforderliche feinkörnige Struktur erhält, muß diese Einlagerung bei ganz niederer Stromdichte von etwa 0,25 $A/dm^2$ bei ungefähr 30–50 Millivolt vorgenommen werden. Es sind deshalb genaue Meßinstrumente und feinstufige Regulatoren erforderlich, um den Strom entsprechend der Größe der einzulagernden Stellen abstufen zu können. Meist ist die Einlagearbeit in 4–6 Stunden beendet, worauf die niedergeschlagenen Stellen mit dem Stichel bearbeitet und erneut graviert werden können. In einzelnen Betrieben ist es auch üblich, die ganze Kupferdruckplatte bis auf die auszubessernden Stellen mit Asphaltlack, Wachs oder dergleichen abzudecken, anodisch in das Bad zu hängen und nach dem Umschalten des Stromes die Einlagerung neuen Kupfers vorzunehmen. Das erste Verfahren verdient jedoch den Vorzug, da es bessere Beobachtung der einzelnen auszubessernden Stellen gestattet. In das gleiche Gebiet gehört das Verfahren zur galvanoplastischen Reparatur abgenutzter Metallteile[1]). An und für sich bietet dieses Verfahren nichts neues, da ein derartiger Weg längst bekannt ist, wie aus dem vorherbeschriebenen Einlagerungsverfahren und Verfahren zum Aufkupfern abgenutzter Tiefdruckwalzen u. a. hervorgeht. Im übrigen dürfte die Übertragung dieses Patentes zur Reparatur von Maschinenteilen in die Praxis in der vorgesehenen allgemeinen Form sehr schwierig sein. Die Patentansprüche lauten:

1. Verfahren zur galvanoplastischen Reparatur abgenutzter Maschinenteile und sonstiger Metallteile, dadurch gekennzeichnet, daß folgeweise Metallschichten verschiedener Beschaffenheit niedergeschlagen werden.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1 für Eisenteile, dadurch gekennzeichnet, daß eine Kupferschicht, eine Messingfüllschicht und erforderlichenfalls noch eine Nickel- oder Kobalt-Oberflächenschicht folgen.

3. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet durch Erzielung der wechselnden Beschaffenheit der Niederschlagsschicht durch Abänderung der Badspannung während der Elektrolyse.

4. Ausführungsform des Verfahrens zur Erzielung besonders fester Schichten, dadurch gekennzeichnet, daß zwischenzeitlich die Schichten in an sich bekannter Weise mechanisch verdichtet werden.

5. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man durch entsprechende Anordnung und Variierung der Badspannung in bezug auf

[1]) DRP. 342489 vom 3. 8. 1920; W. Ostwald, Großbothen.

die einzelnen Anoden formrichtigen Ersatz des durch Abnutzung verschwundenen Materials bewirkt.

6. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1 bis 5 für Lagerstellen, gekennzeichnet durch Eingalvanisierung zwischenzeitlich aufgestäubten Graphits.

### 10. Herstellung von Prägeformen für Metallfolien und dünne Bleche.

Während man bei der Prägung von Leder, wie bereits beschrieben, eine galvanoplastisch erzeugte Patrize und Matrize benötigt, kann man dieses Verfahren vereinfachen, wenn es sich darum handelt, Metallfolien oder dünne Bleche bis zu etwa 1 mm Stärke zu prägen. Man bedient sich für diesen Zweck eines besonderen Verfahrens[1]), wobei solche Prägeformen auf galvanoplastischem Wege in der Weise hergestellt werden, daß man ein Musterstück aus Blech auf beiden Seiten gleichzeitig nach üblicher Vorbereitung mit einer Trennschicht in das Galvanoplastikbad bringt und dort die Niederschläge aus Kupfer, Eisen oder Nickel gleichzeitig aufwachsen läßt. Man sorgt dafür, daß die Niederschläge nicht über die Ränder wachsen, damit die spätere Ablösung der gewonnenen Negative vom Original ohne Deformation möglich wird, und hilft sich durch die bekannten Stromblenden, welche bei viereckigen Stücken aus Glas oder Celluloid, bei gerundeten Stücken aus Celluloid oder Weichgummi sein können. Haben die beidseitig aufgetragenen Niederschläge die gewünschte Dicke erreicht, so entfernt man die Stromblenden, befeilt oder schmirgelt die Ränder, wobei sich gewöhnlich schon, ohne besondere Hilfsmittel, die Niederschläge von der Form abheben. Beide Stücke werden dann hintergossen und dienen zum Ausprägen von Messingblechen oder auch dünnen Stahlblechen. Solche Prägeformen werden bereits zum Prägen von selbst stärkeren Möbelbeschlägen aus Eisen, Messing oder Kupfer verwendet.

### 11. Herstellung von Matrizen zur Erzeugung von Grammophonplatten.

Die moderne Sprechmaschinenindustrie hat im Grammophon, dem Nachfolger des ursprünglichen Phonographen, einen Apparat geschaffen, der heute nach langjähriger Vervollkommnung auf dem Weltmarkte ein Absatzgebiet eroberte und eine große Industrie erstehen ließ. Bekanntlich besteht die „Grammophonschrift", welche auf der Schallplatte zu sehen ist, aus seitlichen Wellen, zum Unterschied von der „Phonographenschrift", welche auch bei der Pathephonplatte (einer phonographischen Platte) zur Anwendung kommt und die Wellen senkrecht zur Plattenebene in Form von wellenförmigen Vertiefungen zeigt.

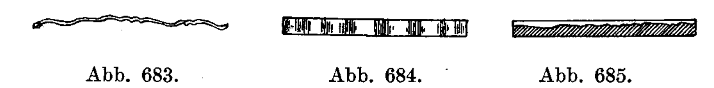


Abb. 683. Abb. 684. Abb. 685.

Abb. 683 (Grammophonschrift, Ansicht von oben), Abb. 684 (Phonographenschrift, Ansicht von oben) und Abb. 685 (Phonographenschrift, Schnitt durch die Platte) zeigen diesen Unterschied.

Dieser Unterschied in der Registrierung der Schallwellen rührt daher, daß bei der Aufnahme verschiedenartige Apparate verwendet werden, welche den Eindruck der Schallwellen auf dem Aufnahmewachs hervorrufen. Die aufzunehmenden Schalleindrücke in Form von Schallwellen werden durch den Aufnahmeschalltrichter zur Membran der Aufnahmeschalldose geleitet, welche dadurch in Schwingung kommt und einen geschliffenen Stift aus hartem Edelstein (gewöhnlich werden Saphire verwendet) gegen die Aufnahmewachsplatte, welche sich in Rotation befindet, drückt. Beim Grammophon steht nun die Membran ungefähr im rechten

[1]) Langbein-Pfanhauser Werke A.-G.: DRP. 446832 vom 10. 1. 1926.

Winkel zur Aufnahmewachsplatte (Abb. 686), dagegen beim Phonographen annähernd parallel (Abb. 687) dazu.

Beim Grammophon wird ein dreikantig geschliffener Saphirstift benutzt, welcher die in Abb. 683 gezeichneten, gleichmäßig breiten, seitlich schwingenden Wellenlinien in gleichmäßiger Tiefe in die Aufnahmewachsplatte schneidet; beim Phonographen dagegen wird ein Stift benutzt, dessen untere Schreibfläche kugelförmigen

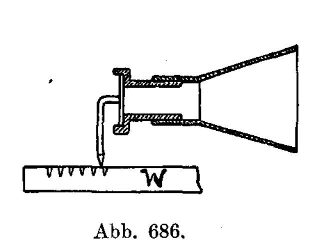



Abb. 686.

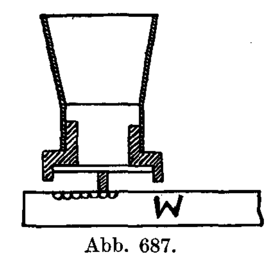



Abb. 687.

Schliff zeigt, mit welcher die Vertiefungen nach Abb. 685 in das Wachsmaterial gewissermaßen eingedrückt werden.

Wir wollen uns aber nur mit der heute allgemein benutzten Wiedergabe der Grammophonschrift beschäftigen.

Um die Schalleindrücke in möglichst vollkommener Form aufnehmen zu können, muß der Aufnahmeapparat folgende Hauptbedingungen erfüllen:

1. gleichmäßige Rotation der Aufnahmewachsplatte,
2. genau horizontaler Lauf der Wachsplatte,
3. geräuschloser Gang der einzelnen Teile,
4. Antrieb des Aufnahmeapparates durch einen geräuschlos laufenden Elektromotor,
5. Aufnahmeschalldose mit leicht verstellbarem Saphirstift,
6. Vermeidung der Übertragung von Erschütterungen durch Zahnräder und Antriebsmotor auf die Tonaufzeichnungen.

Die Schallplattenaufnahme-Maschine dient in der Hauptsache folgenden Zwecken:

1. der Festhaltung musikalischer Darbietungen oder sprachlicher Vorträge zum Zwecke der unterhaltenden oder belehrenden Wiedergabe, sowie wichtiger Reden von Staatsmännern usw.,
2. der Aufnahme einzelner Instrumente oder ganzer Orchester, zur Ausführung von Klanganalysen oder Harmonieuntersuchungen,
3. der Aufnahme von charakteristischen Geräuschen oder von Naturlauten und deren Auswertung,
4. der Aufnahme einzelner Töne oder Tonintervalle zur akustischen Raumprüfung.

Eine diesen Anforderungen entsprechende Aufnahmemaschine zeigt Abb. 688, S. 1286, ein Erzeugnis der Firma Georg Neumann & Co., Berlin, aus deren Beschreibung wir folgende Einzelheiten entnehmen:

„Der horizontale Plattenteller von 350 mm Durchmesser ist mit der senkrecht gelagerten Plattentellerachse nicht starr verbunden, und es wird der senkrechte Lagerdruck des Plattentellers und Aufnahmewachses durch ein filzunterlegtes Kugeldrucklager aufgefangen. Durch eine besondere Vorrichtung werden dabei irgendwelche Torsionsschwingungen vermieden und die Übertragung rhythmischer Geschwindigkeitsänderungen unmöglich gemacht.

Die seitlich des Plattentellers befindliche Schlittenführung von 400 mm Länge, die den Support trägt, ermöglicht das Schneiden von Platten bis zu 500 mm Durchmesser, und zwar

bis fast an deren Mittelpunkt. An der Vorderkante der Schlittenführung befindet sich die Einstellskala für den Support zum Einstellen des Plattenspiegels und Plattenrandes. In der Schlittenführung befindet sich die sehr präzise ausgeführte Vorschubspindel, die mit einem geschliffenen Sägengewinde versehen ist. Die Drehung dieser Spindel erfolgt durch ein Rädergetriebe, das mittels geeigneter Umschalteinrichtung das Schneiden von 84, 96 und 106 Rillen pro Zoll ge-

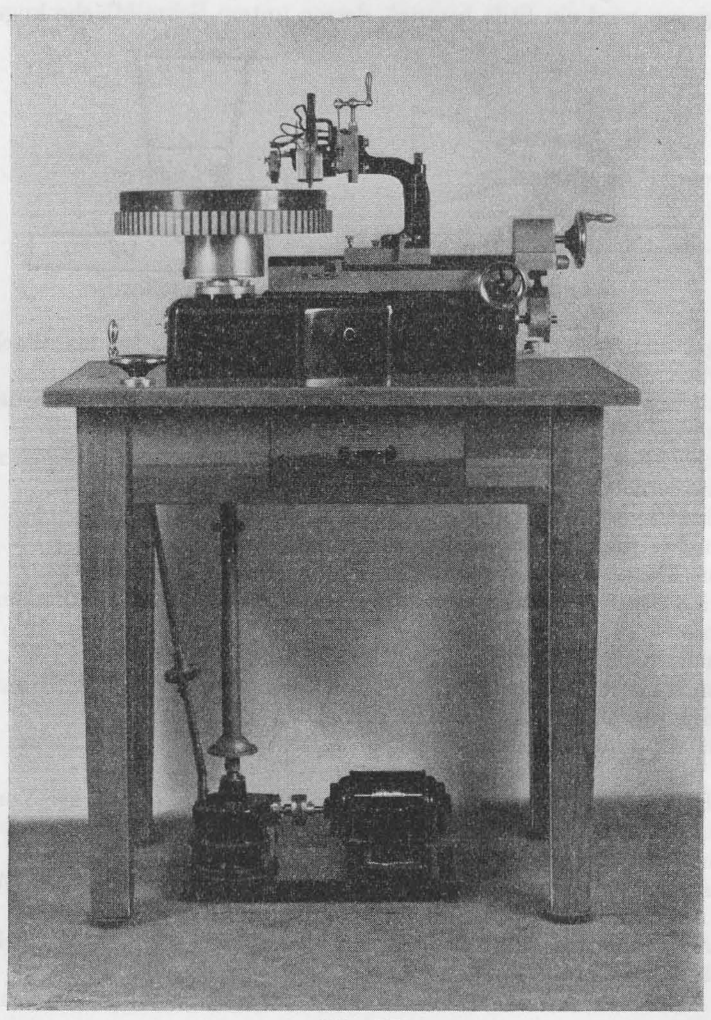


Abb. 688.

stattet. — Das an der rechten Seite der Maschine befindliche Handrad dient zum Schneiden der Auslaufrille, die in sich geschlossen und in ihrem Endkreis einstellbar ist. Der Höhensupport am Supportarm dient der Grobeinstellung des Schreibers auf die richtige Schnittiefe; die Feineinstellung dagegen erfolgt an der oberhalb der Schreiberaufhängung befindlichen Federschraube. Eine genaue Kontrolle der Schnittiefe wird durch das 40fach vergrößernde Mikroskop ermöglicht, das mit der Schreiberaufhängung derart verbunden ist, daß bei Scharfeinstellung des Mikroskopes auf der Plattenoberfläche durch den Höhensupport die einmal richtig eingestellte Schnittiefe unverändert erhalten bleibt. Das Blickfeld des Mikroskopes wird durch eine elektrische Lampe aufgehellt, die mittels Schalter am Maschinensockel eingeschaltet wird. Der

Schreiber ist an einem Arm befestigt, der in Spitzen gelagert ist und an seinem Ende eine Öldämpfung trägt. Das Aufsetzen des Schreibers geschieht durch einen Handhebel, der mittels Exzenters den Schreiber langsam auf die Wachsplatte herabgleiten läßt. Die Öldämpfung des Schreibers verhindert das Auftreten von Pendelschwingungen. Das unterhalb des Schreibers befindliche Spanabsaugrohr, das mittels Gummischlauches unter Zwischenschaltung des zur Maschine gehörenden Spansammelglases an jeden handelsüblichen Staubsauger angeschlossen werden kann, saugt die beim Schneiden auftretenden Wachsspäne restlos ab. Neben dem Schreiber befindet sich die Wachsabhördose, die während der Aufnahme nicht abgenommen zu werden braucht und die zum Abhören ebenfalls durch einen Handhebel aufgesetzt wird. Dieser Tonabnehmer ist eine Spezialkonstruktion, die ein mehrmaliges Abhören von Wachs ohne nennenswerte Qualitäts- oder Lautstärkeneinbuße gestattet. Die vom Schreiber, dem Tonabnehmer und der Mikroskoplampe kommenden Leitungen führen gemeinsam zu der an der Rückseite des Maschinensockels befindlichen Anschlußplatte, deren Klemmen mit entsprechenden Bezeichnungen versehen sind.

Der Antrieb der Maschine erfolgt durch einen Einphasen-Synchron-Motor. Zum Betrieb mit Gleichstrom wird diesem Motor ein Pendelunterbrecher (Zerhacker) vorgeschaltet. Die mit dieser Anordnung erreichte Tourenkonstanz genügt weitgehendst allen Anforderungen. Zur stroboskopischen Kontrolle der Umdrehungszahl während der Aufnahme ist der Rand des Plattentellers mit einer entsprechenden Teilung versehen. Zur Fernhaltung der Motorerschütterungen von der Maschine sind in der Antriebswelle elastische Kupplungsscheiben angebracht.

Zum Schneiden der Aufnahme wird dann das richtig vorgewärmte Aufnahmewachs auf den Plattenteller gelegt, der Support durch Nachhintenlegen des an ihm oben befindlichen Kupplungshebels ausgekuppelt, der Höhensupport durch Drehen seiner Kurbel hochgestellt und der Schreiber durch Drehen des vorn rechts an der Schlittenführung befindlichen Handrades zwecks Einstellung der Schnittiefe über den Rand des Wachses gestellt. Nun wird der Plattenteller mit der Hand angeworfen und dann sofort der Motor eingeschaltet. Sodann wird durch Drehen der Kurbel am Höhensupport der Schreiber soweit herabgedreht, daß die Saphirspitze etwa 2 mm über der Wachsoberfläche zu stehen kommt.

Nachdem nun Staubsauger und Mikroskoplampe eingeschaltet worden sind, wird der Kupplungshebel — oben am Support — zur Inbetriebsetzung des Transportes nach vorn gelegt, um dann durch langsames Nachvornlegen des Schreiberhebels den Schreiber auf die Wachsplatte gleiten zu lassen. Bei gleichzeitiger Beobachtung der sich nun bildenden Schnittrillen durch das Mikroskop wird dann durch Drehen der Federschraube oberhalb des Schreibers die richtige Schnittiefe eingestellt und dann der Schreiber an seinem Hebel wieder hochgestellt. Nach darauf vorgenommener Auskupplung des Supportrahmens wird durch Drehen des vorderen Handrades der Schreiber über die Stelle der Wachsplatte gestellt, an der das Schneiden der Aufnahme beginnen soll. Ist die Aufnahme fertig geschnitten, so wird durch sofortiges Drehen des Handrades, das am rechten Ende der Maschine sitzt, die Auslaufrille geschnitten, wobei dieses Rad so oft gedreht wird, bis der Auslösehebel unten am Support die Einstellschraube an der Schlittenführung berührt, wodurch der Transport aufhört; nun läßt man den Plattenteller noch etwa 2 Umdrehungen machen und hebt dann den Schreiber sofort ab. Zu häufige Plattenumdrehungen nach Aufhören des Transportes können zu Beschädigungen des Saphirs führen. Um nun die geschnittene Aufnahme vom Wachs abzuhören, wird nach Auskupplung des Supporttransportes durch Drehen des vorderen Handrades die Nadelspitze der Wachsabhördose über die Stelle der Wachsplatte gestellt, an der die Aufnahme begonnen hat. Nach dann erfolgter Einkupplung des Transportes wird durch langsames Nachvornlegen des Tonabnehmerhebels die Nadelspitze sanft in die Schnittrille eingesetzt und das Abhören vom Wachs beginnt."

Diesem bis vor einigen Jahren allein üblichen Verfahren der mechanischen Übertragung der aufgenommenen akustischen Schwingungen auf ein Schneidwerkzeug haftet jedoch der Nachteil an, daß man, um große Lautstärken zu erhalten, in die Mutterplatte breite Rillen mit großen Amplituden hineinschneiden müßte.

Wir verweisen hierzu auf den Aufsatz: „Neue Systeme elektrischer Sprechmaschinen und Lautsprecher" von K. NORDEN[1]), dem wir hierzu folgende Einzelheiten entnehmen:

[1]) ETZ 48 (1927) S. 261/4.

„Durch das Einschneiden breiter Rillen mit großen Amplituden fällt die zwischen je zwei Rillen stehenbleibende Wand zu dünn und brüchig aus; denn die Zahl der auf Platten von gegebener Normalgröße (25 und 30 cm Durchmesser) einzuschreibenden Linien bestimmt ihre Spieldauer, darf also nicht beliebig herabgesetzt werden.

Infolgedessen entstehen leicht Klangverzerrungen und es geht die Proportionalität der akustisch-mechanischen Umsetzung sehr rasch verloren, d. h. bei hohen Lautstärken wird die Klangqualität bald verschlechtert, und die reproduzierte Musik oder Sprache erhält die als Phonographenton berüchtigte nasale Klangfärbung.

Diesen Mängeln helfen Verfahren ab, die ursprünglich in Amerika entwickelt worden sind und die elektrische Verstärkung sowohl in den Aufnahme- wie in den Wiedergabeprozeß einführen. Ausgangspunkt ist, daß durch Verstärkerröhren die verzerrungsfreie Verstärkung kleinster elektrischer Impulse eine vollkommene Lösung gefunden hat. Auf den ersten Blick scheint es zwar, als ob die Energieumsetzung „akustisch-elektrisch-mechanisch“ für die Aufnahme und umgekehrt „mechanisch-elektrisch-akustisch“ für die Wiedergabe, an Stelle der einfachen „akustisch-mechanisch“ für die Aufnahme und „mechanisch-akustisch“ für die Wiedergabe, neue Fehlerquellen zur Folge haben müßte. Die Praxis ergibt jedoch beim Aufnahmeverfahren, daß die vom Mikrophon übertragenen, durch Röhren verstärkten elektrischen Schwingungen mittels eines elektrischen Schneidzeuges ganz verzerrungsfrei in die Platte aufgezeichnet werden können; daß ferner, wenn auch beim Wiedergabeapparat von der elektrischen Röhrenverstärkung und den modernsten elektrischen Lautsprechern Gebrauch gemacht wird, eine unerhörte Klangfülle schon bei kleinsten Amplituden der Nadel, also bei sehr feinen, d. h. schmal geschnittenen Rillen, erzielt wird, zugleich noch die Rillen vermehrt und damit längere Musikstücke auf der Platte untergebracht werden können.“

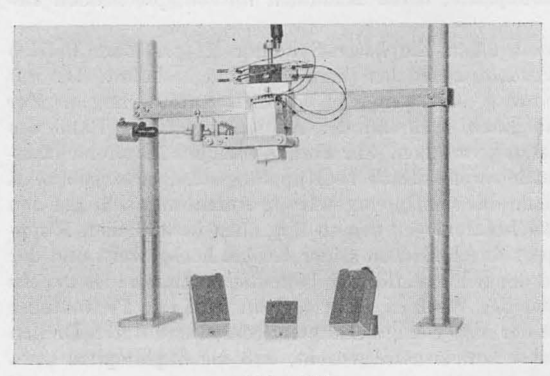


Abb. 689.

Diese neue technische Entwicklung ist von Amerika ausgegangen, wie ja auch der erste Phonograph als eine der Großtaten EDISONs von dort gekommen ist.

In Deutschland finden elektrische Aufnahmeverfahren ungefähr seit dem Jahre 1926 Anwendung.

Auf die elektrische Aufnahmeapparatur, deren Grundlagen oben skizziert sind, kann im Rahmen dieses Buches nicht näher eingegangen werden.

Wir bringen lediglich je eine Abbildung des elektrischen Schreibers (Abb. 689) und der Aufnahmemaschine (Abb. 690), wie sie mit den erforderlichen Zubehörapparaten in der Praxis Verwendung finden.

Die Aufnahmewachsplatte ist eine etwa 2 cm dicke runde Scheibe mit zentralem Loch, deren eine Seite, auf welcher die Aufnahme erfolgen soll, glänzend geschliffen ist. Zu diesem Zweck dient die Wachsplattenabdrehmaschine (Abb. 691), wie sie von der bereits genannten Firma Georg Neumann & Co., Berlin, geliefert wird.

Das Aufnahmewachs selbst ist ein Produkt, dessen Zusammensetzung von den Fabriken, die sich mit seiner Herstellung befassen, geheimgehalten wird. Im allgemeinen ist es ein Gemisch aus Wachs, Ozokerit, Stearin und einem bestimmten Prozentsatz an Seifen, die durch Verseifung eines Teiles der einzelnen Komponenten mit Ätznatron in geschmolzenem Zustande entstehen.

Ehe die Wachsplatte zur Aufnahme geeignet ist, muß sie in einem, am besten elektrisch geheizten Wärmeschrank auf etwa 30° angewärmt werden, was aber nur

langsam erfolgen darf, damit die Platte wirklich ganz gleichmäßig angewärmt wird und nicht etwa Sprünge bekommt. Normal genügt ein zehnstündiges Anwärmen vor der Aufnahme.

In dem schweren Fundament ist der Plattenteller von 400 mm Durchmesser horizontal gelagert. Die Plattentellerachse läuft in 2 Kugellagern. Die Lagerschalen sind mit Weißmetall ausgegossen und sorgfältig geschabt. Beide Lager liegen in einem gemeinsamen Ölbad, so daß einwandfreie Schmierung gewährleistet wird. Der Antrieb erfolgt von unten her durch direkte elastische Kupplung mit einem Spezialmotor unter Verwendung eines Vorgeleges oder Getriebes. Um ein Verziehen der abzudrehenden Wachsplatten zu verhindern, werden diese nicht in Klemmbacken eingespannt, sondern durch Saugluft gehalten. Das Vordrehen mittels Stahlmessers, sowie das Hochglanzdrehen mit Hilfe des Saphirs erfolgt in einem Arbeitsgang. Die beim Drehen entstehenden Späne werden durch die rohrförmigen Messer- und Saphirhalter abgesaugt. Zum Absaugen der Späne kann jeder handelsübliche, möglichst geräuschlos arbeitende Staubsauger verwendet werden. Die Späne werden in einem Spansammelbehälter, der in die Saugleitung eingeschaltet wird, aufgefangen. Die zum Aufspannen der Wachse erforderliche Saugluft kann ebenfalls diesem Staubsauger entnommen werden. Der Supportvorschub erfolgt unter Vermeidung von Gewindespindeln und rotierenden Teilen ausschließlich durch ein Zuggewicht.



Abb. 690.

Der Rücktransport des Supports geschieht durch Drehen eines Handrades mittels eines Seilzuges. Nach erfolgtem Rücktransport des Supportes kann durch geringe Rückwärtsdrehung des Handrades die Sperrung des Supportes ausgelöst werden, so daß der Vorschub wieder beginnt. Zur genauen Saphireinstellung sind Justierschrauben vorgesehen, während das Drehmesser mittels Exzenterschraube eingestellt wird. Zum Abheben des Drehmessers von der Wachsoberfläche dient der oberhalb des Messerhalters befindliche Handhebel. Als Antriebsmotor wird je nach der Stromart ein Gleichstromnebenschluß- oder Dreiphasen-Drehstrommotor verwendet.

Von besonderem Einfluß auf die Abdrehleistung ist die Beschaffenheit, insbesondere der Schliff des verwendeten Schneidsaphirs. Außerdem ist bei der Einrichtung der Maschine besonderer Wert auf die Stellung des Saphirs, also auf den Anstellwinkel und die Neigung zur Wachsoberfläche zu legen. Von der durch Versuche zu ermittelnden Saphirstellung hängt im besonderen der zu erreichende Hochglanz des abgedrehten Wachses ab. Selbstverständlich ist zur Erzielung einer völlig glatten Wachsoberfläche noch die richtige Einstellung der Support-

vorschubgeschwindigkeit notwendig. Diese wird durch Drehen der Handschraube vorgenommen, die mit Skala versehen ist und sich oberhalb des Rohraufsatzes links an der Maschine befindet.

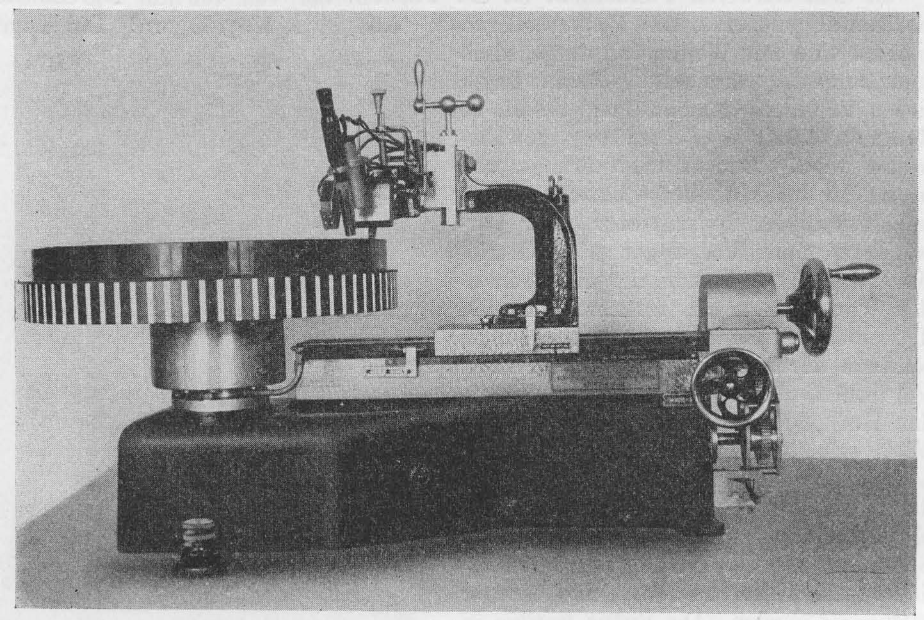


Abb. 691.

## 12. Das Leitendmachen der Aufnahmewachsplatten.

Damit der Kupferniederschlag auf der „Wachsmatrize", wie die besprochene Wachsplatte genannt wird, im galvanoplastischen Bad anwachsen kann, muß diese elektrisch leitend gemacht werden, was vielfach noch durch Graphitieren, und zwar mit besonders leitfähigen und feingeschlämmten Graphitsorten, sogenanntem Phonographit, erfolgt. Vielfach dient für diesen Zweck auch Goldgraphit, das ist feinst geschlämmter Graphit von höchster Leitfähigkeit mit ganz feinem, durch Reduktion von Goldsalzen mit Kohle entstandenem, pulverförmigem Goldstaub. Der Graphit wird mit einem Marderhaarpinsel zuerst auf die mit dem Zuleitungsstift versehene Wachsmatrize aufgetragen. Dann wird die Wachsplatte auf einen besonderen Apparat, welcher aus einer rotierenden Scheibe mit Riemen- oder Schnurscheibe besteht, aufgelegt und dort unter rascher Rotation mit einem breiten Marderhaarpinsel poliert. Dabei werden alle überflüssigen Graphitpartikelchen aus den äußerst schmalen Rillen der Wachsmatrize entfernt. Aus Vorsicht bläst man nachträglich noch mit einem Blasebalg die Platte ab, versieht sie mit einem Zuleitungsbügel *B* (Abb. 692), umgibt die Matrize mit dem Blend- und Antriebsring *R* aus Hartgummi und kann nun mit der eigentlichen Galvanoplastik beginnen.

Es sind aber auch chemische Metallisierungsverfahren angewendet worden, wie z. B. die Versilberung auf nassem Wege, oder auch das Metallisieren durch Elektrodenzerstäubung. Gerade für diese Zwecke ist das Verfahren der Elektrodenzerstäubung äußerst wertvoll; einmal deshalb, weil wirklich eine kaum meßbare Schicht als stromleitende Verbindung entsteht, frei von Körnern, welche sich in

die heute so fein eingeschnittenen Aufnahmeschallwellen einlagern könnten und Nebengeräusche der damit reproduzierten Platte verursachen würden, und weiter auch deshalb, weil jede Gefahr der Beschädigung der oft sehr kostbaren Aufnahmen bei Anwendung dieses Verfahrens vermieden wird.

Der Prozeß geht in einem Vakuumgefäß bei absoluten Drucken zwischen etwa 0,02 und 0,3 mm Quecksilbersäule vor sich. Die nötigen Spannungen beim Metallisieren schwanken zwischen 1000 und 2000 V Gleich- und Wechselstrom. Bringt man den zu metallisierenden Gegenstand in die Nähe der Kathode, ohne ihn aber irgendwie mit dieser leitend zu verbinden, dann werden die von der Kathode losgelösten und fortgeschleuderten Metallteilchen auf ihn aufprallen und an ihm haften bleiben. Im Gegensatz zur Elektrolyse liegt also bei der Kathodenzerstäubung der zu metallisierende Gegenstand nicht im Stromkreis. In den physikalischen Forschungslaboratorien bedient man sich seit etwa 50 Jahren der Kathodenzerstäubung zur Herstellung dünner Metallschichten. Die technische Verwertung hat zuerst EDISON versucht, indem er im Jahre 1892 ein Patent nahm, nach welchem er die Wachszylinder für seine Phonographen durch Vergoldung elektrisch leitend machte, um dann auf elektrolytischem Wege ein Kupfernegativ herzustellen, von dem er eine größere Anzahl gleicher Wachszylinder abgießen konnte. Technische Bedeutung hat dieses Patent aus verschiedenen Gründen nicht erlangt.

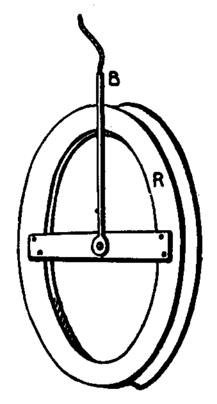


Abb. 692.

Nach dem damaligen Stande der Technik wurde der bei weitem größte Teil der der Kathode zugeführten elektrischen Energie in Wärme umgewandelt, die sich bei der Bestäubung wärmeempfindlicher Körper sehr unangenehm bemerkbar machte und eine technische und wirtschaftliche Verwertung des Verfahrens erschwerte oder verhinderte. Dies wurde erst erreicht, als man 1925 lernte, durch gekühlte Elektroden die Wärmeentwicklung am zu bestäubenden Gegenstand zu verringern. Durch die Kühlung wurde es möglich, den Prozeß soweit zu beschleunigen, daß die Bestäubungszeiten wirtschaftlich tragbar wurden.

Neuerdings hat man nun eine ganz gewaltige Beschleunigung der Zerstäubung erreicht, und es ist gelungen, die Entwicklung schädlicher Wärme in hohem Maße zu verringern. Es wurde nämlich gefunden, daß bei Verwendung von draht- oder bandförmigen Kathoden, deren Durchmesser bzw. Breite in ganz bestimmtem Verhältnis zum angewandten Vakuum steht und die man während des Prozesses auf Rotglut erhitzt, die Hauptmenge der zugeführten Energie zum größten Teil zum Verdampfen des Metalles benutzt wird und nur zum kleinen Teil zur Entwicklung schädlicher Wärme. Praktisch tritt dann am bestäubten Gegenstande in der Hauptsache nur diejenige Wärmemenge in Erscheinung, welche der Kondensationswärme des niedergeschlagenen Metalldampfes entspricht.

Das neue Verfahren braucht gegenüber gekühlten Elektroden nur noch $^1/_{10}$ bis $^1/_{30}$ der Zerstäubungszeit. Es ist möglich, schon in einer halben Minute spiegelnde Silberflächen zu erzeugen.

Abb. 693 zeigt eine Zerstäubungsanlage mit dem schweren, luftdicht abschließenden Kasten, in dem zwischen zwei Reihen von Wachsplatten Silberdrähte hängen. Von ihnen aus erfolgt unter Einwirkung eines Hochspannungsfeldes die Kathodenzerstäubung, die einen ganz feinen Silberniederschlag auf den mit der Tonschrift versehenen Wachsplatten bewirkt.

Die Abb. 694 zeigt das Gesamtbild einer Zerstäubungsanlage, zu der neben dem Hochvakuumgefäß ein Hochspannungstransformator und zur Erzeugung des erforderlichen Vakuums eine Quecksilbervor- und -feinpumpe gehört.

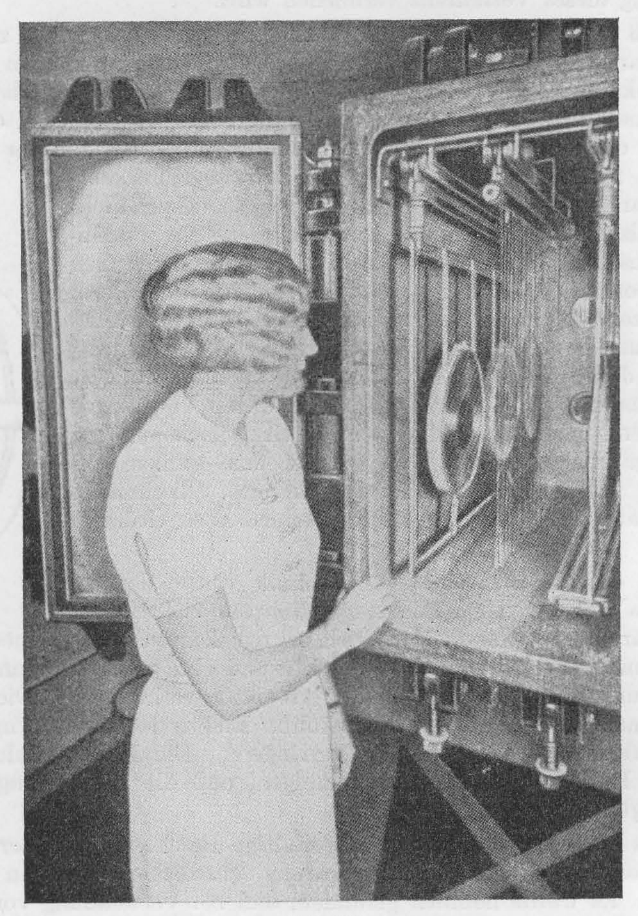


Abb. 693.

Die Wachsplatte wird vorher mit der erforderlichen Stromzuleitung versehen, indem man sich einer ringsherum liegenden Zuleitungsschelle aus dünnem Kupferblech bedient.

Der Vollständigkeit halber führen wir nachstehend einige neuere Patente an, die sich mit dem Leitendmachen von Schallplatten befassen.

DRP. 508206 vom 1. 3. 1928, The Grammophone Company, Hayes, England: „Verfahren, um wachs- oder seifenähnliche Massen elektrisch leitend zu machen."

Patentanspruch:

Verfahren, um wachs- oder seifenähnliche Massen unter Bildung eines Metallsulfidspiegels elektrisch leitend zu machen, dadurch gekennzeichnet, daß die Masse vor dem Eintauchen in die Lösung eines geeigneten reduzierbaren Metallsalzes unter vermindertem Druck direkt mit Schwefelwasserstoffgas behandelt wird.

DRP. 528766 vom 15. 10. 1929, U. Gottesmann, Berlin: „Verfahren zum Überziehen von nichtleitenden Gegenständen mit Metallüberzügen."

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Überziehen nichtleitender Gegenstände mit Metallen, insbesondere zum Versilbern von Wachsplatten, dadurch gekennzeichnet, daß die Abscheidung der Metalle bei Temperaturen unter 40° C erfolgt und während der Dauer der Abscheidung ein Temperaturgefälle vom Gegenstand zur Lösung aufrechterhalten wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in bekannter Weise in Gegenwart von Kolloiden gearbeitet wird.

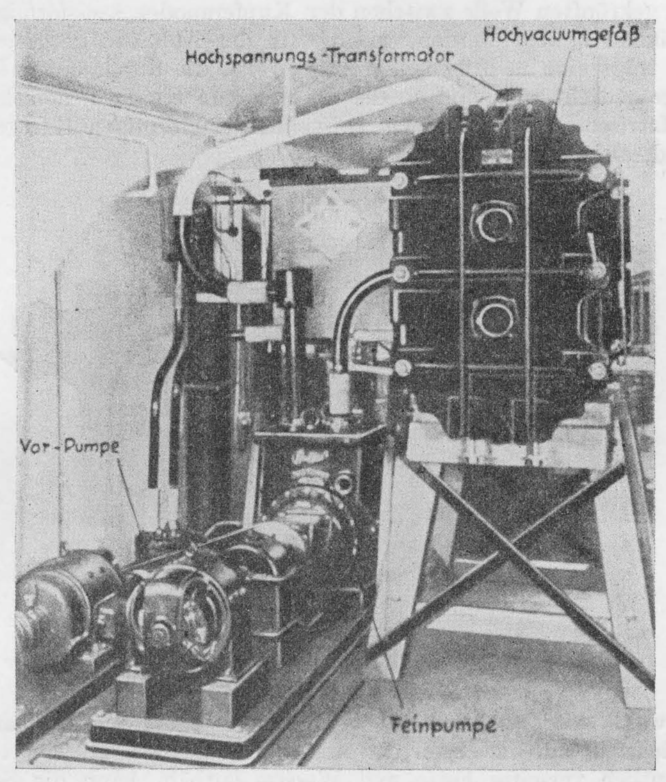



Abb. 694.

E.P. 145978 vom 28. 6. 1919, Th. R. Harries, Hallingloss.

Eine neue verbesserte Vorrichtung zur Ausführung eines Verfahrens, um Metallschichten auf Metallflächen oder anderen leitfähigen Oberflächen anzubringen, bestimmt für galvanoplastische Zwecke in Druckereien und andere Anwendungsgebiete, besonders auch für die Herstellung von Schallplatten und ähnlichem geeignet (Ringbad für Galvanoplastik).

### 13. Der galvanoplastische Niederschlagsprozeß bei der Herstellung von Schallplattenmatrizen.

Die Wachsmatrize wird mit einem Hartgummiring $R$ versehen, welcher hinten zum Festziehen der Wachsmatrize eine Hartgummilamelle trägt (Abb. 692).

Man sieht dort den Zuleitungsbügel $B$, bestehend aus einem Kupferdraht von etwa 3 mm Durchmesser, der mit einem Gummischlauch überzogen und am unteren Ende, mit welchem er den Zuleitungsstift umschließt, zu einem Ring gebogen und

breitgeschlagen ist. Dieser Ring muß genau auf den Durchmesser des Zuleitungsstiftes ausgebohrt sein.

Als galvanoplastische Bäder dienten früher vielfach Glaströge im Format 45 × 35 × 20 cm zur Aufnahme von je 2 Wachsmatrizen, die mit der Bildseite gegeneinander eingehängt wurden und zwischen denen sich eine Kupferanode befand.

Neuerdings verwendet man jedoch Bäder, bei denen die Matrizen dauernd mittels einer gekröpften Welle zwischen den Kupferanoden kreisförmig im Kupfergalvanoplastikbad bewegt werden, wie dies in der Abb. 695 dargestellt ist. Der Badbehälter trägt eine mehrfach gekröpfte Welle, die durch einen Elektromotor mit Vorgelege gedreht wird und an der die mit dem Kupferniederschlag zu überziehenden Matrizen, die wie üblich von einem ringförmigen Hartgummirahmen umgeben sind, aufgehängt werden.

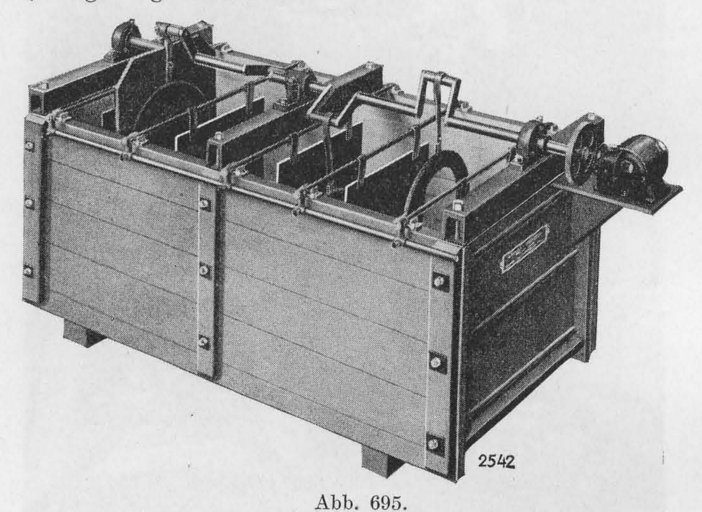



Abb. 695.

Normalerweise wird ein Bad mit 3% Schwefelsäure benutzt, manchmal aber auch mit Rücksicht auf die Natur des Aufnahmewachses säureärmere Bäder. Da dieses bekanntlich verseifte Fette und Wachse enthält, kann die Schwefelsäure leicht auf das Wachs einwirken, besonders wenn das „Zugehen“ der Matrize nicht rasch genug vor sich geht. Erfolgt das Überwachsen der Wachsplatten zu langsam, so wirkt die Schwefelsäure des Kupferbades zersetzend auf die Seife ein unter Bildung von Natriumsulfat, wodurch die Oberfläche des Wachses porös wird. Die Konturen der eingezeichneten Schallwellen werden unscharf, was sich durch unangenehme Nebengeräusche bei dem Gebrauch der fertigen Schallplatten bemerkbar macht. Man muß also auf jeden Fall dafür Sorge tragen, daß der Kupferniederschlag möglichst schnell die ganze leitend gemachte Wachsoberfläche überwächst. Aus diesem Grunde sind die anderen Metallisierungsverfahren der Graphitierung vorzuziehen, solange der Seifengehalt der Aufnahmewachsplatten nicht durch andere Mittel ersetzbar ist. Auf der versilberten Wachsfläche wächst der Kupferniederschlag sofort über die ganze Fläche und schützt dadurch das Wachs vor einem Angriff durch die Säure des Bades.

Beim „Decken“ der Wachsmatrizen wird der Strom so reguliert, daß er anfänglich (5–10 Minuten) $^1/_2$ V nicht übersteigt, dabei werden pro Matrize etwa 2,5 bis 3 A gebraucht; ist aber die Platte wenigstens zur Hälfte gedeckt, so kann man

mit der Badspannung allmählich in die Höhe gehen, aber nur mit Vorsicht, solange die Verbindung zwischen dem kupfernen Zuleitungsstift und der Kupferhaut nicht dick genug ist. Wird der Strom zu früh verstärkt, so tritt leicht der Fall ein, daß die Kupferhaut in der Umgebung des Zuleitungsstiftes den Zusammenhang verliert. Die Kupferhaut wächst dann entweder überhaupt nicht weiter, oder der Niederschlag wird dort pulvrig, wächst dann aber wieder weiter und wird rauh.

Bei richtig geleitetem Prozeß kann man nach 30 Minuten die Stromstärke pro Matrize auf etwa 10 A steigern, eine Stromstärke, die bis zum Ende der Niederschlagsarbeit bestehen bleibt. Es entspricht dies einer Stromdichte von 2 A/dm², und es genügt eine Expositionszeit von etwa 16–18 Stunden, um das erste „Shell", den „Vater", wie dieses Galvano in der Schallplattentechnik genannt wird, in einer Stärke von fast $^1/_2$ mm abnehmen zu können. Letzteres erfolgt durch Übergießen der Niederschlagsseite mit heißem Wasser, wodurch die Kupferhaut sich leicht vom Wachs loslöst. Nun wird auf einer Rundschere der Rand dieses Kupferniederschlages abgeschnitten, wobei man darauf achtet, daß der Durchmesser der so erzielten Scheibe etwa um 1 cm größer ist als die fertige Schallplatte, die später gepreßt werden soll.

Dieser Kupferniederschlag wird sorgsam durch Abreiben mit einem in Benzin getauchten Wattebausch gewaschen und schließlich auf einer Drehbank oder Poliermaschine bei etwa 600 U/min mit Alkohol und Wiener Kalk poliert. Zu diesem Zweck nimmt man einen mit Spiritus befeuchteten und in Wiener Kalkpulver getauchten Tuchlappen oder Lederbausch und poliert den Spiegel, d. i. das Innere der Platten und den glatten Rand, mit der Hand. Den letzten Hochglanz erzielt man unter Verwendung von Spiritus und Polierrot.

Beim Polieren hat man nur den angefeuchteten Tuchlappen oder Lederbausch auf die Platte fest aufzudrücken. Einen tadellosen Hochglanz auf den Preßmatrizen kann man nur dann erhalten, wenn man bereits das erste Negativ auf Hochglanz poliert hat. Diese Hochglanzpolitur erzielt man ebenfalls in der vorstehend beschriebenen Weise. Man muß aber vorher die letzten Spuren von Wachs und Graphit sehr sorgfältig durch Behandlung mit einer Mischung von Benzin mit feingesiebtem Wiener Kalk entfernen. Diese Mischung wird mittels einer geeigneten, nicht allzu harten Fiberbürste auf das rotierende Shell aufgetragen. Eine weitere, aber trockene Bürste benutzt man dazu, die durch das Benzin gelockerten Fremdkörper zu entfernen. Hierauf folgt eine zweite Waschung mit Benzin, wobei es vorteilhaft ist, die Benzindämpfe mit einem Exhaustor abzusaugen, da bei zu langsamem Verdunsten des Benzins leicht ein Schmieren eintritt. Um das Shell zum späteren Pressen widerstandsfähiger zu machen, wird es etwa 10–30 Minuten glänzend vernickelt und verchromt oder auch direkt verchromt.

Die so erhaltene Kupferplatte ist ein Negativ der Wachsplatte, also der eigentlichen Aufnahme, und könnte bereits zum Pressen der Schallplatten verwendet werden. Dieser Weg ist jedoch nicht üblich, sondern man hebt das erste Negativ im Archiv auf und verwendet es lediglich zur weiteren Reproduktion von Arbeitsmatrizen. Indessen werden von ihm zwecks Prüfung der Aufnahme zunächst nur einige, vielleicht 2–3 Musterplatten gepreßt. Ist die fragliche Aufnahme genehmigt und soll die Platte auf den Markt kommen, so folgt das Duplizieren. Zu diesem Zweck wird das zu reproduzierende Shell auf einer Heizplatte mit Kampferöl gut abgerieben und in eine erwärmte Messing- oder Bronzeform gebracht, in die das Shell genau hineinpaßt. Auf diese Form wird die sogenannte Kopiermasse gegossen, die man durch Zusammenschmelzen eines Gemisches von Paraffin, Wachs, Magnesit oder Modelliergips und schwarzer Farbe erhält. Zum schnelleren Erstarren der Kopiermasse wird meist nachträglich mit Wasser gekühlt. Man erhält auf diese

Weise einen genauen Abguß des Original-Shells, dessen galvanoplastische Reproduktion in der bereits beschriebenen Weise erfolgt. Die Abb. 696 zeigt eine mit Abgußmasse gefüllte Form, deren Boden das Original-Shell bildet.

Der auf diese Weise erhaltene Abguß des Original-Shells entspricht völlig der ersten Wachsaufnahme. Von dieser Kopie wird nun wieder ein Shell angefertigt.

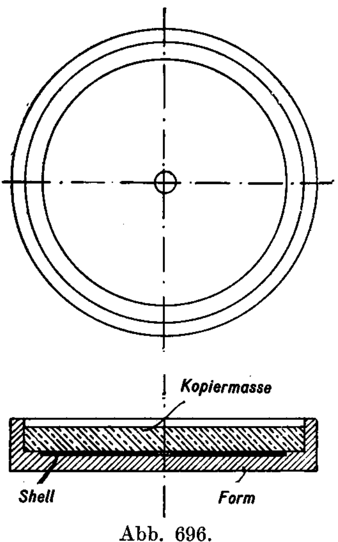


Abb. 696.

Zu diesem Zweck wird zuerst eine Kopie in Kupfer hergestellt, die sogenannte „Mutter", welche mit der Originalaufnahme identisch ist, d. h. wieder ein Positiv darstellt. Von der „Mutter" wird wieder ein galvanoplastischer Abklatsch genommen, wodurch man abermals ein Negativ erhält, das der Galvanotechniker „Sohn" nennt. Der Zweck dieser Herstellungsweise ist naheliegend. Man will den Originalwert der oft sehr kostspieligen Aufnahme während der Fabrikation nicht gefährden und bewahrt das erste Negativ („Vater") und das von diesem hergestellte Positiv („Mutter") im Archiv auf und stellt von letzterem die Arbeitsnegative („Söhne") her. So oft ein solches Arbeitsnegativ irgendwie beschädigt ist, wird von der „Mutter" wieder auf galvanoplastischem Wege ein „Sohn" abgenommen, so daß man immer wieder eine tadellose Arbeitspreßmatrize zur Verfügung hat.

Die „Mutter" oder die letzte Preßmatrize wird so erzeugt, daß man den „Vater", oder wenn man von der „Mutter" einen „Sohn" reproduzieren will, den ursprünglichen Kupferniederschlag nach sorgfältiger Reinigung mit Benzin zur Erzielung der erforderlichen Trennungsschicht mit einer Eintauchversilberungslösung versilbert und mit einer alkoholischen Jodlösung jodiert. Die versilberte Platte wird analog wie die Wachsmatrize im Hartgummirahmen befestigt, die Rückseite mit Wachs abgedeckt und der Kupferniederschlag in etwa $^1/_2$ mm Stärke hergestellt.

### 14. In Amerika benutzte Verfahren der Herstellung von Schallplattenmatrizen.

Wie aus einem Aufsatz von G. Schor[1]) hervorgeht, unterscheidet sich das in USA. übliche Verfahren hauptsächlich insofern von der vorbeschriebenen Methode, als zur Verkupferung der leitendgemachten Wachsmatrize zunächst ein Deckbad aus

| | |
|---|---|
| Kupfervitriol . . . . . . . . . . . . . . | 150 g/l |
| Schwefelsäure. . . . . . . . . . . . . . | 15 g/l |

benutzt wird und die darin gedeckten Wachsplatten in einem Kupfergalvanoplastikbad nachstehender Zusammensetzung fertig verkupfert werden:

| | |
|---|---|
| Kupfervitriol . . . . . . . . . . . . . . | 210 g/l |
| Schwefelsäure. . . . . . . . . . . . . . | 53 g/l. |

Zu dieser Lösung kommt noch eine kleine Menge von Phenolsulfosäure, die bekanntlich die Anwendung besonders hoher Stromdichten ermöglicht.

Um das Abrollen des galvanoplastisch aufgetragenen Nickelniederschlages auf der Wachsplatte zu verhindern, bedient sich die Electrical Research Products

[1]) Metal Ind., N. Y. 36 (1938) S. 418/20.

Inc., New York[1]), einer besonderen Vorrichtung, deren Wirkungsweise aus Abb. 697 ersichtlich ist.

Wir entnehmen der Beschreibung dieses englischen Patentes folgendes:

„Um ein Aufrollen der galvanisch aufgetragenen Nickelschicht zu verhindern, oder um wenigstens zu verhindern, daß es sich über den gerillten Teil der Platte ausbreitet, sind Klemmfedern (16) zum Festhalten des Niederschlages vorgesehen. Die Klemmfedern sind in der Lage, dem bei der Abscheidung des Nickels erzeugten Biegungs-(Krümmungs-)zug zu widerstehen. Die Klemmen können U-förmige Phosphorbronzedrähte sein, die über den Rand der Wachsvaterplatte gezogen werden und so eingepaßt sind, daß sie den stromleitenden Niederschlag auf der Wachsoberfläche über einen Teil des ungeschnittenen Randes der Wachsplatte (17) hinweg berühren.

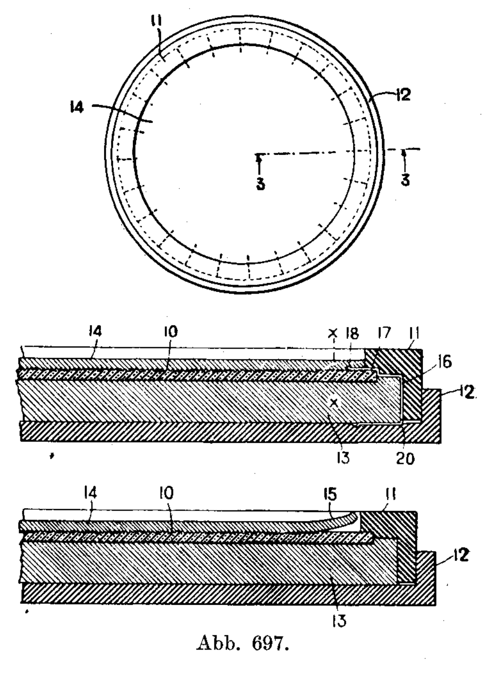


Abb. 697.

Das Ende (18) jeder Klemme kann leicht nach oben gebogen werden, um zu verhindern, daß beim Aufsetzen der Klemmen auf die Platte Wachsteile herausgerissen werden, und um zwischen der Klemmfeder und dem elektrisch leitfähigen Überzug einen Gleitkontakt sicherzustellen. Die Klemmen sollen in gleichen Abständen rund um die Peripherie der Platte (17) aufgesetzt werden, und zwar zweckmäßigerweise nicht mehr als 2″ auseinander. Nachdem die Klemmen auf der Wachsplatte richtig angebracht worden sind, werden Schutzschirme (11) und (12) über die Teile der Metallplatte (13) gedeckt, die nicht plattiert werden sollen, und das Ganze wird alsdann in ein gewöhnliches Nickelbad gehängt, das eine geeignete Vorrichtung zum Bewegen der Badflüssigkeit besitzt, um einen gleichmäßigen Niederschlag auf der Platte zu erzielen. Nachdem das Nickel in gewünschter Stärke abgeschieden worden ist, wird die Platte aus dem Bad genommen und die Schutzschirme (11) und (12) von der Platte entfernt. Man wird nunmehr feststellen, daß der Niederschlag wirklich auf der gesamten Peripherie der Scheibe flach aufliegt und fest an den Klemmen haftet. Um den Niederschlag vom Wachs zu trennen, kann die Klemme (16) bei (20) zurückgebogen und dann der Niederschlag senkrecht von der Platte (13) abgehoben werden. Das noch anhaftende Wachs wird entweder durch Schmelzen oder mit Hilfe eines Lösungsmittels oder durch Anwendung beider Mittel entfernt. Daraufhin wird der Niederschlag in der Mitte mit einer Bohrung versehen, in eine Putz- oder Zurichtmaschine gebracht und der Rand mit den daran anhaftenden Klemmen (16) an einer geeigneten Stelle (*X*) weggeschnitten. Es bleibt dann eine vollkommen ebene Nickelmater übrig, die zur Bearbeitung oder zur Verwendung als Form in einer Presse geeignet ist, um Reproduktionsplatten zu formen.“

Nach einem anderen Verfahren der Electrical Research Products Inc., New York[2]) wird für die Druckerei und Schallplattenindustrie zweckmäßig eine Elektroplattierungsvorrichtung benutzt, bei der die Anoden und Kathoden in geschlossenen Kammern untergebracht sind und der Elektrolyt unter Druck auf die Kathodenoberfläche gespritzt wird. Die Ausfällung des Kupfers soll auf diese Weise so beschleunigt werden, daß z. B. von einer Schallplattenmatrize ein Negativ in 3 bis 4 Stunden oder in noch kürzerer Zeit erhalten werden kann.

---

[1]) E.P. 435694 vom 18. 6. 1935.
[2]) DRP. 659103 vom 8. 7. 1937.

### 15. Das Auflöten der Preßmatrizen (Shells).

Die Preßmatrize, auch das „Shell“ genannt, wird nach dem Abheben am Rand sorgfältig beschnitten und Unebenheiten auf der Rückseite mit einer feinen, aber scharfen Feile entfernt, da jedes Knötchen sich beim späteren Pressen durchdrücken würde. Je besser die Rückseite der Shells bearbeitet ist, desto glatter erscheint nach der Fertigstellung die Oberfläche der Preßmatrize und desto schöner und vollkommener werden beim späteren Pressen unter der hydraulischen Presse die fertigen Schallplatten. Ist die Ebnung der Shell-Rückseite erledigt, so folgt, nachdem man die Vorderseite mit einem Brei aus Kreide und Wasser bestrichen hat, das Auflöten des Shells auf plane und rund gedrehte, etwa $2^1/_2$ mm dicke Kupfer- oder Messingplatten. Hierzu dient eine einfache Spindelpresse unter Zwischenlage von Asbestplatten und unter Zuhilfenahme eines Gasbrenners. Auf letzterem wird eine runde Stahlplatte von etwa 10 mm Stärke bis zur Schmelztemperatur des Zinns erwärmt, darauf legt man die zum Hinterlöten dienende Kupfer- oder Messingplatte (letztere zuerst im galvanoplastischen Bade überkupfert). Auf einer gleichartigen Vorrichtung wird das Shell mit der befeilten Seite nach oben erwärmt, und wenn beide die erforderliche Temperatur angenommen haben, werden sie mit säurefreiem Lötwasser befeuchtet.

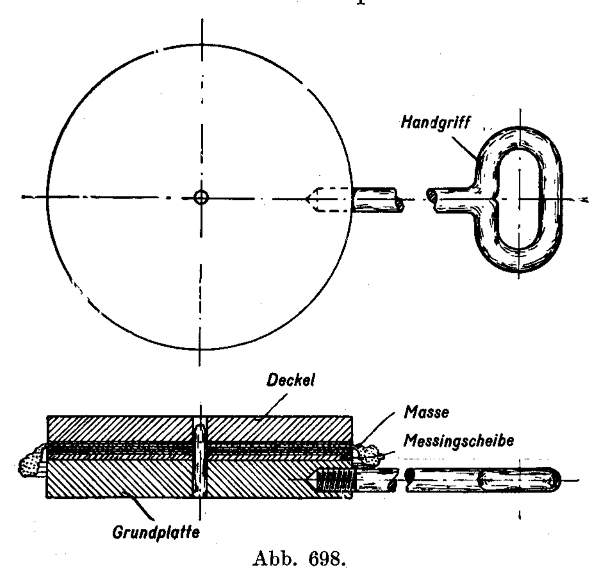


Abb. 698.

Die dicke Kupferplatte wird nun mit Lötzinn bestrichen, und zwar wird soviel davon aufgetragen, daß die geschmolzene Schicht eben noch nicht überfließt. Das Shell dagegen wird mit einer Zinnfolie belegt, die sofort darauf schmilzt, dann wird auch auf diese genügend Lötzinn aufgetragen. Da von der Sorgfalt des Hinterlötens außerordentlich viel abhängt, lassen wir die genaue Beschreibung dieses Prozesses folgen, wie sie H. KAISER[1]) gegeben hat:

„Beide Teile, Shell sowohl als auch Messingplatte, werden zunächst sehr sauber verzinnt. Letztere bringt man einfach auf einen Gasbrenner, läßt sie genügend erwärmen, um dann nacheinander Lötwasser und Zinn aufzutragen. Zum Verreiben benutzt man am besten einen sauberen Nessellappen. Das Verzinnen des Shells vollzieht sich in genau derselben Weise, nur daß es keinesfalls direkt mit der Gasflamme in Berührung gebracht werden darf. Auch muß die Tonbildseite vorher gut mit Öl eingerieben werden, damit nicht etwa kleine Zinnteilchen, die immerhin infolge Unvorsichtigkeit des Arbeiters dahin wandern können, haften bleiben. Als Auflage für das Shell ist eine Asbestplatte, unter der das Gas brennt, am besten geeignet. Für den Lötprozeß selbst benutzt man Formen, wie eine solche in Abb. 698 dargestellt ist.

Die zu verlötende Verstärkungsplatte wird mit dem Unterteil der Form auf einem Gasherd auf Lötwärme gebracht und abermals in spiralförmigen Zügen reichlich mit dem Zinn bestrichen. Unter Benutzung eines sehr feinen und weichen Marderhaarpinsels wird das Zinn gleichmäßig über die ganze Fläche der Platte verteilt. Irgendwelche Fremdkörper, wenn auch nur Staub-

[1]) Gummi-Ztg. 27 (1912/3) S. 924/8.

partikelchen und dergleichen oder gar etwas Oxyd des Lötzinnes, dürfen auf der Platte auf keinen Fall verbleiben, ein Gelingen der Arbeit wäre hierdurch sofort von vornherein in Frage gestellt. Das allerkleinste Staubkörnchen, das mit eingelötet wird, repräsentiert sich auf der Tonbildseite als Pickel."

An Stelle der Spindelpresse zum Hinterlöten benutzt man vielfach eine hydraulische Hinterlötpresse mit Handpumpe, wie sie in Abb. 699 gezeigt ist[1]), die natürlich bei größeren Anlagen auch an die Druckakkumulatorenanlage angeschlossen werden kann,

Zum Schleifen und Polieren der Ränder nach dem Pressen der Platten bedient man sich einer Maschine nach Abb. 700[1]). Die gleiche Maschine wird auch benutzt zum Ausbürsten der Platten, wobei die federbelastete Scheibe in Wegfall kommt.

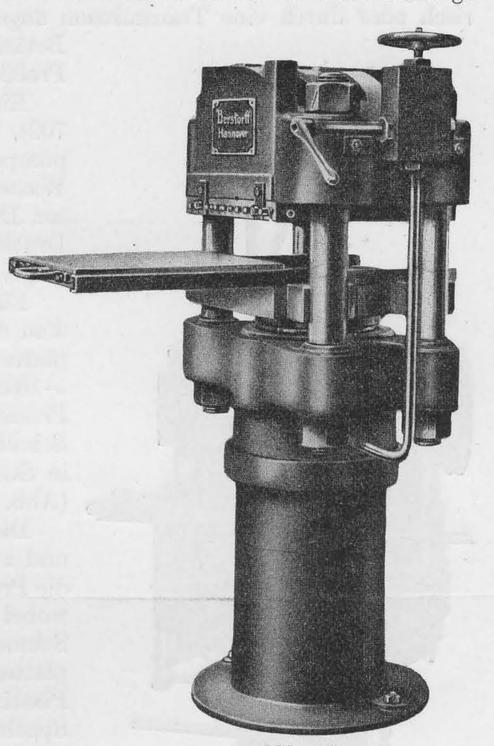
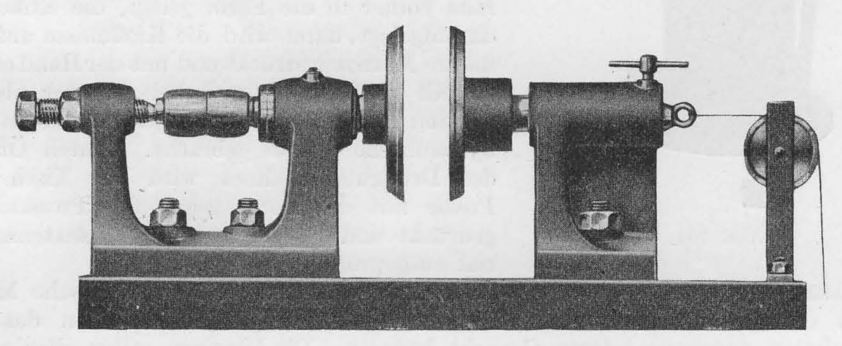


Abb. 699.

## 16. Das Pressen der Schallplatten.

Die hinterlötete Preßmatrize gelangt in die Presserei. Diese besteht, je nach dem Umfang der Schallplattenfabrik, aus einer entsprechenden Anzahl hydraulischer Pressen, wie Abb. 701[1]) eine zeigt.


Abb. 700.

Es sind dies kleine hydraulische Pressen auf je einem gußeisernen Fuß montiert, Kopf und Tisch mit Wasserkühlung und mit Anschlüssen zum Einlassen des Druckwassers und einem anderen zum Ablassen desselben. Die Zuführung des Heiz- und Kühlwassers erfolgt automatisch. Die Form ist heiz- und kühlbar, und die Matrizen sind fest in die Form eingeklemmt. Beim Herausziehen der Form bzw. beim Einschieben werden zwangsläufig die Ventile für Dampf- und Kühlwasser

[1]) Hersteller: Berstorff, Hannover.

betätigt. Gleichzeitig wird das Steuerventil für die Betätigung der Presse in Funktion gesetzt. Das Steuerventil arbeitet automatisch, wird entweder elektromotorisch oder durch eine Transmission angetrieben und die Geschwindigkeit für die Betätigung der Nockenwelle entsprechend der Preßdauer eingestellt.

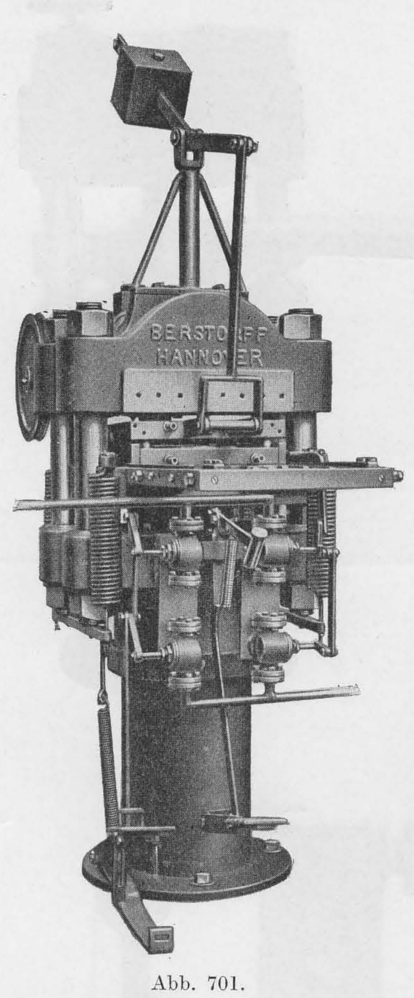
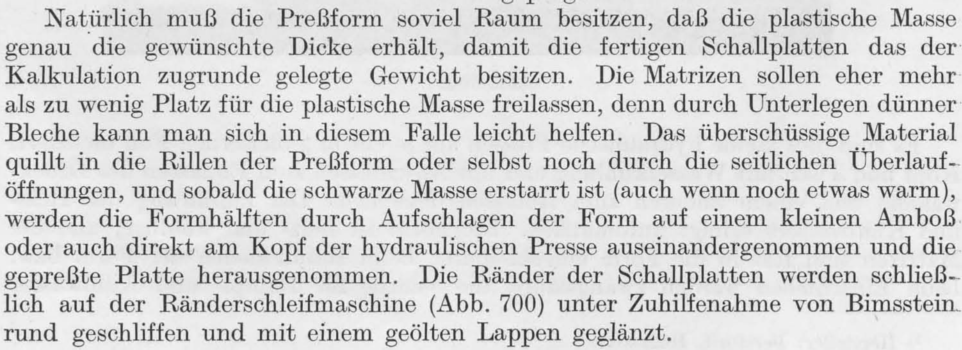


Abb. 701.

Ein gemeinsamer Druckakkumulator (Abb. 702), der von einer doppelt wirkenden Druckpumpe (Abb. 703) betrieben wird, liefert das Wasser mit einem Druck von 150–180 at. Dieser Druck ist durch Belastungsgewichte am Druckakkumulator, der auch ein Manometer trägt, einstellbar.

Für je zwei hydraulische Pressen ist außerdem eine mit Dampf erhitzte, gußeiserne Heizplatte angeordnet vom Format 60 × 80 cm und 5–10 cm Höhe. Ein Presser bedient stets zwei Pressen und kann damit täglich etwa 200–300 Schallplatten herstellen. Das Pressen geschieht in Stahlformen, die aus zwei Teilen bestehen (Abb. 704).

Diese werden auf der Heizplatte angewärmt, und zwar jeder Teil separat, desgleichen werden die Preßmatrizen auf der Heizplatte angewärmt, wobei aber noch genügend Platz bleibt zum Schmelzen der in Tafelform gelieferten Schallplattenmasse. Sobald diese die erforderliche Plastizität erreicht hat, wird sie mittels eines Spachtels aus Stahlblech abgeschabt und zu einem Kloß geballt. Die Matrizen wurden bereits vorher in die Form gelegt, die Etiketten daraufgelegt, dann wird die Kloßmasse auf die untere Matrize gedrückt und mit der Hand etwas zerteilt und der Formdeckel mit der oberen zweiten Preßmatrize daraufgelegt und in die hydraulische Presse gebracht. Durch Öffnen des Druckwasserhahnes wird der Tisch der Presse mit der Form gegen den Pressenkopf gedrückt und das plastische Schallplattenmaterial ausgeprägt.



Natürlich muß die Preßform soviel Raum besitzen, daß die plastische Masse genau die gewünschte Dicke erhält, damit die fertigen Schallplatten das der Kalkulation zugrunde gelegte Gewicht besitzen. Die Matrizen sollen eher mehr als zu wenig Platz für die plastische Masse freilassen, denn durch Unterlegen dünner Bleche kann man sich in diesem Falle leicht helfen. Das überschüssige Material quillt in die Rillen der Preßform oder selbst noch durch die seitlichen Überlauföffnungen, und sobald die schwarze Masse erstarrt ist (auch wenn noch etwas warm), werden die Formhälften durch Aufschlagen der Form auf einem kleinen Amboß oder auch direkt am Kopf der hydraulischen Presse auseinandergenommen und die gepreßte Platte herausgenommen. Die Ränder der Schallplatten werden schließlich auf der Ränderschleifmaschine (Abb. 700) unter Zuhilfenahme von Bimsstein rund geschliffen und mit einem geölten Lappen geglänzt.

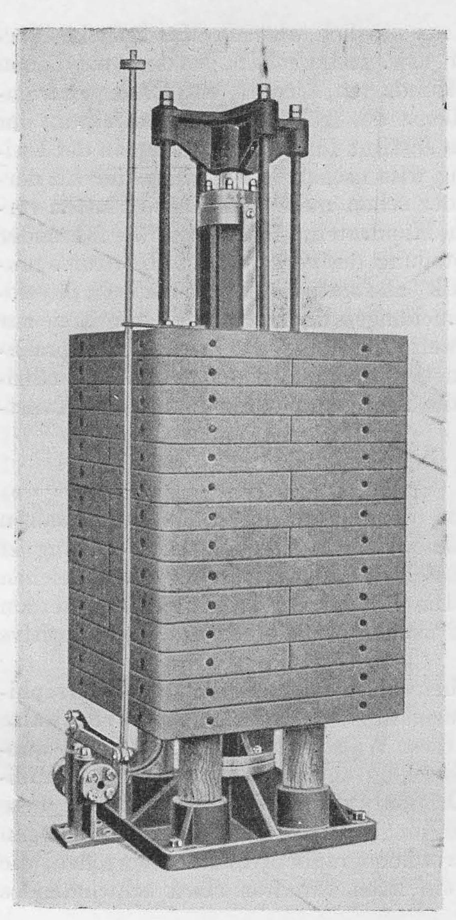


Abb. 702.

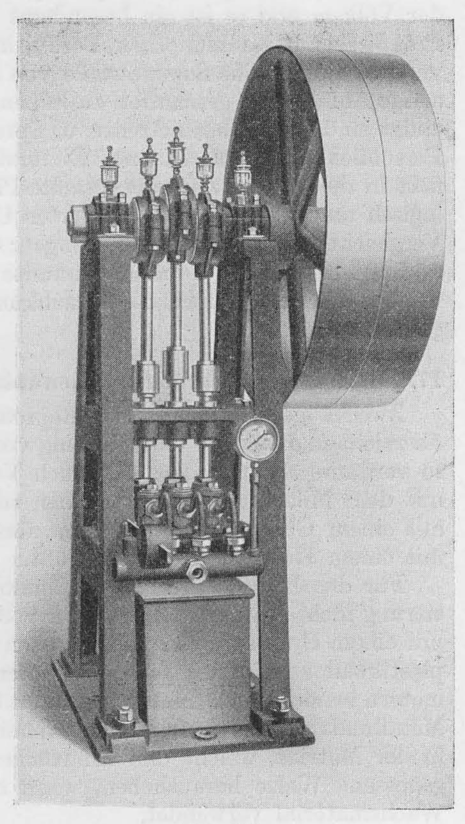
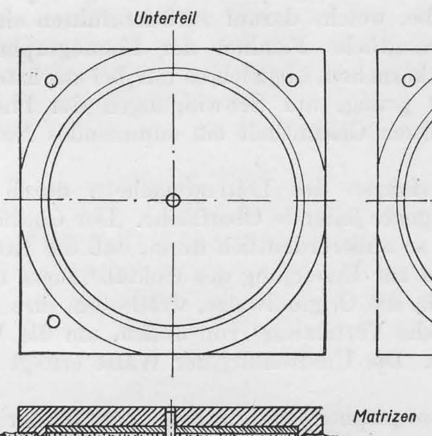


Abb. 703.



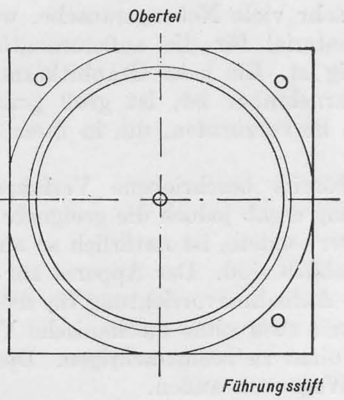




Abb. 704.

Vermittels der Schallplatten ist es nicht nur möglich, aktuelle Musikstücke, Vorträge, Ansprachen berühmter Staatsmänner usw. festzuhalten, sondern sie dienen auch zur Niederlegung von Sprachproben, Mundarten, Liedern und Gesängen fremder Völker, und es ist ein besonderes Verdienst des früheren Generaldirektors der Preußischen Staatsbibliothek, Berlin, in dem Institut für Lautforschung an der Universität Berlin eine Sammelstelle von streng wissenschaftlichem Charakter für derartige Aufnahmen geschaffen zu haben, in der schon mehrere Tausend Platten vereinigt sind, und die als Archiv für Sprachen, Mundarten, „Stimmporträts führender Persönlichkeiten" usw. dient. Die erste Abteilung des vorgenannten Institutes umfaßt in dem „Archiv für die gesamte Phonetik" alle statistisch, physikalisch, physiologisch und psychologisch fundierten Untersuchungen des Sprechens, soweit sie zur Vergleichung von Sprachen beitragen; die zweite Abteilung, das „Archiv für Sprach- und Stimmheilkunde und angewandte Phonetik", hat neben der gesamten medizinischen Forschung noch die Sprachkunde, die Taubstummenkunde und den Kunstgesang zum Inhalt.

### 17. Herstellung von Phonographenwalzen.

Zwecks galvanoplastischer Reproduktion der besprochenen Aufnahmewalzen überzieht man sie mit einer Lösung von Kakaobutter in Alkohol. Diese Lösung ist so verdünnt anzuwenden, daß nach Verdunsten des Alkohols keine Fettkügelchen mit dem Mikroskop wahrzunehmen sind. Die Ränder der Negativwalzen werden mit einem Gummiband überzogen, das sich nach Fertigstellung des Metallpositivs mit einem Hornspatel abheben läßt.

Für das Leitendmachen der Phonographenwalzen hat sich die übliche Graphitierung nicht bewährt. Es ist zwar verhältnismäßig leicht, eine Phonographenwalze mit einem Graphitüberzug zu versehen und diese Walze dann in ein kaltes Galvanoplastikbad zu hängen, bis der Kupferniederschlag eine Stärke von einigen Millimetern erreicht hat. Man kann dann die Originalwalze ausschmelzen und in diese Metallmatrize eine neue Phonographenwalze eingießen und trotz der Erhöhungen in der Matrize, welche den Eindrücken der Phonographenschrift entsprechen, die gegossene Walze herausheben, wenn man ein beim Erkalten stark schwindendes Wachsmaterial verwendet.

Die auf diese Weise hergestellten Phonographenwalzen zeigten jedoch bei Benutzung sehr viele Nebengeräusche, welche darauf zurückzuführen sind, daß das Graphitmaterial für die außerordentliche Feinheit der Phonographenschrift zu grobkörnig ist. Ein jedes Graphitkörnchen, obgleich es nur bei stärkster Vergrößerung wahrnehmbar ist, ist groß genug, um Schwingungen der Phonographenmembran hervorzurufen, die in ihrer Gesamtheit ein summendes Nebengeräusch erzeugen.

Das bereits beschriebene Verfahren des Leitendmachens durch Kathodenzerstäubung ergab jedoch die geeignete leitende Oberfläche. Der Goldüberzug, den Edison verwendete, ist natürlich so außerordentlich dünn, daß die Kosten hierfür nicht erheblich sind. Der Apparat zur Erzeugung des Goldüberzuges trägt im Innern eine Aufnahmevorrichtung für die Originalwalze, welche um ihre Achse drehbar ist, und zwar ohne mechanische Verbindung von außen, um die Verdünnung der Luft nicht zu beeinträchtigen. Die Umdrehung der Walze erfolgt auf magnetischem Wege von außen.

Bei der Herstellung von Phonographenpositivwalzen wird in der Weise verfahren, daß das Kupfernegativ nur ganz dünn gemacht wird, eventuell nach $^1/_4$ mm Stärke der Niederschlagsprozeß unterbrochen, und dann mit einem spiralförmig gewundenen Bande aus Gummi oder durch spiralförmiges Aufpinseln eines antrock-

nenden und festwerdenden, widerstandsfähigen Isoliermittels versehen wird. Der Niederschlagsprozeß kann dann solange fortgesetzt werden, bis der Metallzylinder eine genügende Festigkeit erreicht hat, um das Wachsoriginal, ohne Gefahr des Deformierens des Negativs, ausschmelzen zu können. In diesem Zylinder wird dann im Kupfer-, Nickel- oder Stahl-Galvanoplastikbad das betreffende Material niedergeschlagen und, nachdem das so erhaltene Positiv genügend dick geworden ist, durch Einschneiden und Abreißen des Mantels das Positiv erhalten.

Anstatt auf dem Wege der Galvanoplastik das Metallpositiv herzustellen, kann man auch eine harte Metallkomposition einschmelzen, welche beim Erkalten genügend stark schrumpft, um herausgenommen werden zu können.

### 18. Monumentale und figurale Galvanoplastik.

Die hierbei zur Anwendung kommende Arbeitsweise wurde in dem Kapitel „Abformen“[1]) bereits kurz gestreift und insbesondere über die in der Großgalvanoplastik übliche Methode der Herstellung von Hohlgalvanos berichtet, wie sie u. a. bei der Württembergischen Metallwarenfabrik üblich ist. Wir beschränken uns deshalb darauf, hierzu noch folgende ergänzende Angaben zu machen:

Sollen monumentale Bildwerke galvanoplastisch erzeugt werden, so schneidet man von dem Gipsmodell mittels einer sogenannten Drahtsäge alle hervorstehenden Teile, wie Arme, Füße usw., ab, ebenso zerlegt man, falls erforderlich, auch den Rumpf noch in Teilstücke. Von sämtlichen Stücken werden galvanoplastische Positive erzeugt, die wieder zusammenmontiert werden, nachdem man mit der Laubsäge allen überflüssigen Niederschlag, der sich z. B. über die Ränder hinaus gebildet hat, entfernt hat. Die Ränder werden hierauf sorgsam abgefeilt, bis ein genaues Passen der Stücke erzielt ist, sämtliche Stücke mit weichem, gut ausgeglühtem Draht zusammengebunden und alsdann verlötet. Bei sehr großen Figuren lötet man zweckmäßig im Innern noch Versteifungen ein, um der fertigen Figur eine bessere Haltbarkeit zu verleihen. Bei der figuralen Galvanoplastik wird die galvanoplastische Abformung großer Figuren allgemein in Teilstücken vorgenommen, da es das einfachste und sicherste Verfahren ist. Es sei jedoch der Vollständigkeit halber auch das früher benutzte Verfahren erwähnt, wie es z. B. in England bei der Erzeugung von Statuen großer Dimensionen üblich gewesen ist. Man bediente sich hierbei geeigneter Tonmodelle, die nach dem Imprägnieren mit Stearin und dergleichen und Graphitieren in einem Kupfer-Galvanoplastikbad mit verhältnismäßig schwachem Strom einen allseitig dünnen Kupferniederschlag erhielten. Nach vollkommener Verkupferung wurde die Form aus dem Bade genommen und solange erhitzt, bis der Ton sich in Staubform aus der galvanoplastischen Form entfernen ließ. Es blieb alsdann nur eine dünne Kupferhaut zurück, die auf der Außenseite nunmehr aufs sorgfältigste mit geeigneten Lacken abgedeckt und dann wieder in das Bad eingehängt wurde. Das Kupfer schlägt sich unter Verwendung geeigneter Innenanoden auf der Innenseite der dünnen Kupferform nieder. Sobald der Niederschlag stark genug ist, kann man unter Entfernung der äußeren dünnen Kupferhaut die fertige galvanoplastische Form in einem Stück erhalten.

Ein anderes, früher in der Fabrik von Christofle, Paris, benutztes Verfahren bei der Herstellung monumentaler Gegenstände bestand darin, die abzuformende Figur nach dem Imprägnieren mit unlöslichen Bleianoden zu umgeben, wobei besonders darauf geachtet wurde, daß die einzelnen Bleianoden sich möglichst in genau gleichem Abstande von der zu verkupfernden Form befanden. Wurde eine

---

[1]) Siehe S. 1182.

derartige, entsprechend imprägnierte und leitend gemachte Form in das Kupferbad eingehängt, so bildete sich beim Stromschluß an der Anode eine lebhafte Sauerstoffentwicklung, die eine sehr gute Zirkulation der Flüssigkeit zwischen Bleiskelett und abzuformender Figur bewirkte. Später ging man dazu über, an Stelle eines Skelettes aus einzelnen Bleianoden einen die Form der darzustellenden Figur in groben Umrissen nachahmenden Bleikern zu verwenden, der, um eine Zirkulation innerhalb der Lösung zu ermöglichen, an vielen Stellen durchbohrt und durch isolierende Stützen außerhalb oder innerhalb der zu reproduzierenden Form befestigt wurde.

Wenn dieses Verfahren auch den Vorteil bietet, das Vorrichten, Aufeinanderpassen und Zusammenlöten der einzelnen Teile großer Gegenstände zu ersparen, so besteht doch der große Nachteil hierbei, daß nur fehlerfrei verkupferte Gegenstände weiterverarbeitet werden können, da sich etwaige Fehler erst nach Beendigung des Prozesses erkennen lassen, deren Beseitigung später sehr schwer, wenn nicht unmöglich ist.

Die beim Zusammenlöten der Einzelteile entstandenen Lötstellen werden befeilt und das ganze Stück in einem cyanidischen Kupferbade, nach vorheriger Entfettung mit Kalkbrei oder dergleichen, überkupfert. Die Überkupferung im sauren Kupfer-Plastikbade ist nicht ratsam, weil dadurch die Feinheiten infolge der stärkeren Kupferauflage verloren gehen und der Niederschlag matt ausfällt. Der Kupferniederschlag aus dem cyanidischen Kupferbade hingegen fällt glänzend aus, und das Bad deckt gut Hohlräume, Unterschneidungen usw. Man bringt dort die Lötstellen mit Vorliebe an, und die cyanidische Verkupferung hat den Zweck, diese Lötstellen zu überkupfern.

Soll von einer Gipsfigur eine galvanoplastische Kopie hergestellt werden, so tränkt man die Oberfläche der Gipsfigur mit Wachs oder ähnlichen Mischungen, überbürstet sorgfältig mit Graphit und hängt nach Anbringung geeigneter Stromzuleitungen und Übergießen mit Alkohol das Gipsmodell in das Kupfer-Galvanoplastikbad. Ist der Niederschlag genügend stark, so schneidet oder sägt man die Figur der Länge nach mitten durch, nimmt den Gipskern ganz oder in Stücken heraus und verlötet die beiden Kupferhälften miteinander. Die auf diese Weise erhaltene Matrize, das Negativ der Originalfigur, wird nun außen mit geeignetem Decklack, Wachs oder dergleichen völlig abgedeckt und von neuem in das Bad gebracht, nachdem man auf der inneren Kupferfläche nach einer der bereits beschriebenen Methoden eine Trennungsschicht angebracht hat. Unter Zuhilfenahme geeigneter Innenanoden und unter guter Zirkulation des Elektrolyten trägt man auf der Innenseite der Kupfermatrize einen zweiten Kupferniederschlag auf, der nach dem Ablösen der Außenform durch Erhitzen der Lötdrähte das getreue Abbild der ursprünglichen Gipsform ergibt.

Monumentale oder figurale Objekte, die in Teilformen zum galvanoplastischen Prozeß gelangen, werden nach erfolgtem Niederschlag montiert, d. h. zusammengesetzt. Die Teilstücke werden je nach Größe 0,5–3 mm stark hergestellt, an den Rändern beschnitten und entweder vor oder nach der Randbearbeitung ausgeschwemmt. Hierzu bedient man sich einer Bunsenflamme, mit welcher das vorher mittels Lötwasser gereinigte Kupferstück erwärmt wird. Um ein Verziehen der Teile zu vermeiden, werden sie auf einer Holzkohlenunterlage auch von der Bildseite her erwärmt. Je nachdem man hart oder weich ausschwemmt, benutzt man Zinnfolien und Zinnlot oder Hartlot normaler Zusammensetzung. Zweck dieses Ausschwemmens ist, die galvanoplastische Reproduktion gegen mechanische Beanspruchungen widerstandsfähiger zu machen, weshalb das Ausschwemmen mit Hartlot vorzuziehen ist.

## 19. Herstellung flacher Reliefs.

Der galvanoplastische Prozeß eignet sich auch zur Herstellung von Kunstindustriegegenständen, z. B. von geschlossenen und durchbrochenen Verzierungen, Rahmen, Bordüren, Rosetten, Girlanden, Füllungen für Möbelstücke, Album- und Buchbeschlägen u. a. m. Auch für die künstliche Reproduktion altertümlicher Gegenstände, wie Schilder, Teller, Platten usw., bedient man sich der gleichen Methode, indem man von den Abformungen in Wachs, Guttapercha oder dergleichen ein dünnes Kupfernegativ herstellt, dessen Hohlräume mit Zinn-, Kupfer- oder Messinglot ausfüllt und die Oberfläche nachträglich entsprechend dem Original oder dem Verwendungszweck patiniert, versilbert, vergoldet usw. Man ist, wie bereits im „Historischen Überblick"[1]) erwähnt, dadurch in der Lage, sowohl wertvolle Originale des Altertums ohne Beschädigung naturgetreu zu kopieren, wie auch für die Kunstindustrie plastische Ornamente zu schaffen, wie sie in dieser Vollkommenheit früher nur von den geschicktesten Gold- und Silberschmieden erhalten werden konnten.

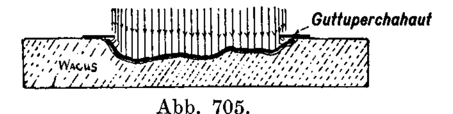


Abb. 705.

Um das mühsame Zurechtsägen der Ränder, das viel Zeit und Aufmerksamkeit erfordert, zu vermeiden, wird von W. Köke folgendes Verfahren empfohlen[2]):

Die in Wachs geformten Teilstücke werden auf der Wachsform abgeblendet, um die Randknospen zu vermeiden; das betreffende Stück kann sofort aus dem Bade mit einer glatten Montierstelle erhalten werden.

Bei komplizierten Konturen führt Köke diese Abblendung dadurch aus, daß er auf die Wachsform ein Guttaperchahäutchen aufklebt und mit einem warmen Messer diese Häutchen der Kontur entsprechend so ausschneidet, daß ein etwa 1–2 mm breiter, schirmartiger Rand übrigbleibt, welcher die Stromlinien veranlaßt, in der in Abb. 705 gezeichneten Richtung zu verlaufen. Verfasser hat selbst derart hergestellte Stücke gesehen, bei welchen die Ränder vollkommen knospenfrei und glatt wie bei befeilten Stücken waren.

## 20. Herstellung von sogenannten Galvanoschablonen.

Bekanntlich dienen bei der Herstellung der sogenannten Dekore in der keramischen und Emaillewarenindustrie zum Aufspritzen der Farben mit Spritzapparaten Schablonen, die entweder aus Zinn oder Kompositionsmetall, einer Legierung aus Zinn und Blei, bestehen. Derartige Schablonen müssen in mühsamer Handarbeit gewonnen werden und haben den Nachteil, sich entweder leicht zu deformieren oder von der benutzten Farbe angegriffen zu werden. Besonders bei der Dekorierung von Gefäßen muß die Schablone den betreffenden Gegenständen genau angepaßt werden, so daß die dünnen Metallblätter zwecks Herstellung der Schablonen sorgfältigst geformt werden müssen. Da jedoch die einzelnen zu dekorierenden Gegenstände in der Keramik in ihrer Form vielfach nicht genau übereinstimmen, sind die von einer bestimmten Form hergestellten Schablonen auch nicht immer vollständig genau passend und auch zu wenig elastisch, um kleine Unterschiede ausgleichen zu können. Die Haltbarkeit derartiger Schablonen ist also nicht allein infolge der Einwirkung saurer Farbstoffe und dergleichen, sondern auch wegen ihrer geringen mechanischen Widerstandsfähigkeit verhältnismäßig gering, wenn man auch, wie das vielfach geschieht, die Zinnschablonen durch einen galvanischen Nickelüberzug vor dem Angriff der Farbstoffe schützt. Man stellt deshalb derartige

[1]) Siehe S. 1161.
[2]) W. Pfanhauser: Galvanoplastik (SV.) S. 128.

Schablonen auf galvanischem Wege her. Wenn man z. B. auf Schüsseln, Vasen oder Krügen, von denen Schablonen gewonnen werden sollen, einen leitenden Überzug aufträgt, so kann im Kupfergalvanoplastikbad ein dünner Kupferniederschlag darauf erzeugt werden. Der leitende Überzug kann entweder in der in der Keramik üblichen Weise durch Einbrennen einer Gold-, Silber- oder Platinlösung erfolgen oder auch, indem man sich einen Brei von Kupferbronze mit Zapon oder ähnlichem Lack anrührt und diesen auf die betreffenden Gegenstände aufträgt. Der große Vorzug solcher Galvanoschablonen besteht darin, daß sie sich dem betreffenden Gegenstand in ihrer Form vollständig scharf anpassen und ihre Herstellung, nachdem die Vorarbeiten für das Leitendmachen usw. ausgeführt sind, selbsttätig durch den elektrischen Strom bewirkt wird. Das Verfahren kann man natürlich auch dahingehend modifizieren, daß man vorhandene Zinnschablonen auf galvanoplastischem Wege verstärkt, um damit die mit den Zinnschablonen verbundenen Nachteile der geringen Haltbarkeit zu vermeiden, wenn auch der direkten Herstellung der Galvanoschablonen auf galvanischem Wege unbedingt der Vorzug zu geben ist. Sollen die Kupferschablonen zum Spritzlackieren von sauren Farbstoffen dienen, wird man die mit dem Kupferniederschlag versehenen Porzellankörper oder dergleichen nach dem Abspülen nachträglich vernickeln. Für das Einhängen der Porzellan- bzw. Emaillegeschirre in das Kupfer-Galvanoplastikbad muß man sich geeigneter Vorrichtungen bedienen, die der Form des Gegenstandes angepaßt sind und eine möglichst allseitige Zuleitung des Stromes zu den mit Kupferbronze oder dergleichen versehenen Stellen ermöglichen.

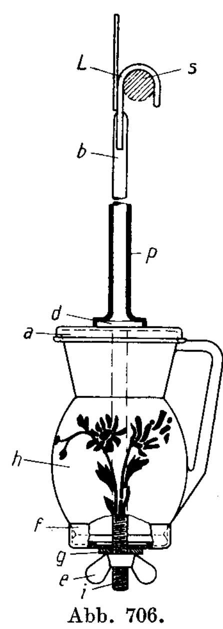


Abb. 706.

Eine geeignete Form solcher Hänger zeigt das DRP. 283081 vom 17. 1. 1914 von H. Welte, Znaim, dessen Patentanspruch wie folgt lautet:

„Hänger zur Erzeugung von Galvanoschablonen für die keramische und Email-Industrie (Kannen, Krüge, Schalen u. dgl.), gekennzeichnet durch eine Kupferstange mit zwei auf derselben frei bewegbaren Bleikappen, welche die Stromzuführung zu dem zu bearbeitenden und zwischen die Kappen einzuspannenden Gegenstand vermitteln."

Abb. 706 zeigt die hier zur Anwendung kommende Anordnung bei Erzeugung derartiger Galvanoschablonen.

## 21. Herstellung von Schriftgußmatern.

Die Originale hierzu, die sogenannten Kegel, werden von Hand in Hartblei geschnitten und davon auf dem Wege der Kupfergalvanoplastik Negative erzeugt, die in den meist automatisch arbeitenden Gießmaschinen als Gußform für Buchdrucklettern dienen. Zu diesem Zwecke werden die Originale, einzeln oder zu einem größeren Stück mittels Streifen aus Schriftmetall vereinigt, seitlich mit Glasstreifen abgedeckt, die mit Wachs, Stearin oder dergleichen befestigt werden. Vorher wird noch rückseitig ein Kupferdraht oder -streifen angelötet und ebenfalls sorgfältig isoliert. Nach dem Entfetten und Auftragen einer Trennungsschicht — meist ein hauchdünner Silberniederschlag, der nachträglich in eine verdünnte Schwefelleberlösung getaucht wird — gelangt die so vorbereitete Matrize in das Kupfergalvanoplastikbad. Die Stromdichte soll nicht größer als 1 $A/dm^2$ sein, da sonst die Knospen derartig störend auftreten, daß die vorstehenden Augen stark auswachsen und die

unteren, tiefer geschnittenen Partien im Wachstum zurückbleiben. Dabei soll eine Elektrodenentfernung von mindestens 20 cm eingehalten werden, und es gilt als Regel, daß die Elektrodenentfernung um so größer sein muß, je höher die Kegel geschnitten sind. Andernfalls treten störende Wucherungen des Kupfers auf. Die Matern werden auf 2–5 mm Dicke getrieben, je nach der Größe der Schriftzeichen. Die Zeitdauer, die dazu erforderlich ist, beträgt 150–500 Stunden. Nachdem der Niederschlag dick genug geworden ist, wird er von den Originalen durch leichtes Aufschlagen auf einen Stein abgelöst, jeder Buchstabe herausgeschnitten und umgossen.

Von der Verwendung reiner Kupfermatern ist man jedoch heute meistens abgekommen und bedient sich fast allgemein bei dem Schriftguß der reinen Nickelmatern, oder wenigstens solcher, deren Bildseite eine starke Nickelschicht aufweist und rückseitig mit Kupfer verstärkt ist. Über Näheres hierzu verweisen wir auf das später folgende Kapitel „Nickel-Galvanoplastik".

### 22. Herstellung von Sandgußformen für Formmaschinen.

Nach einem amerikanischen Bericht von CH. O. HERB[1]) werden als Urmodelle entweder Metall- oder Holzmodelle benutzt. In letzterem Falle soll als Material Mahagoni, Kirsche, schwarze Walnuß oder ein anderes hartes Holz, das nicht feuchtigkeitsempfindlich ist, benutzt werden. Die Oberfläche, die abmodelliert werden soll, soll so glatt wie möglich bearbeitet sein. Das Urmodell wird zunächst in hölzernen Formkästen in Gips abgeformt. Man läßt den Gipsbrei erstarren, entfernt die Holzteile des Formkastens und trocknet den Abguß im gasbeheizten Ofen. Dann wird die Form, abgesehen von den Höhlungen, in welchen der elektrolytische Kupferniederschlag sich absetzen soll, wasserfest und widerstandsfähig gegen die Badlösung gemacht.

Über das Verfahren selbst berichtet H. KURREIN[2]) folgendes:

„Der Niederschlag des Kupfers an den Abgußstellen erfolgt durch Einhängen in ein Kupfergalvanoplastikbad. Über diesen Teil der Fabrikation, das Wasserfestmachen der Form, das Leitendmachen der zu verkupfernden Oberfläche, die Anordnung der Stromzufuhr und die Zusammensetzung des Bades, werden keinerlei weitere Angaben gemacht, wohl weil das Gelingen der Arbeit in der Hauptsache von diesen Faktoren abhängt. Die üblichen Methoden der Galvanoplastik dürften indes auch hierfür geeignet sein. Brauchbar ist jedes Kupfergalvanoplastikbad, also ein schwefelsaures Bad von Kupfervitriol. Die Dauer der Verkupferung richtet sich nach der gewünschten Stärke der Plastik, die wiederum von der Größe und Art des Modells abhängig ist und im allgemeinen zwischen $^1/_{32}$–$^1/_4$″ (0,8–6 mm) schwankt. Normalerweise bleiben die Stücke ungefähr vier Tage lang im Bade. Nach dem Herausnehmen erhält man die Plastik durch Zerschlagen der Gipsform. Die Seite, die an der Form anlag, ist außerordentlich glatt, was von besonderem Vorteil ist, weil dies die Seite ist, die im Sand abgeprägt wird. Die Innenseite ist etwas rauher, aber sie ist ohne jede Bedeutung.

Um dieser dünnen Plastik den nötigen Rückhalt zu geben, wird sie mit nichtschwindendem Weißmetall ausgegossen. Zuvor werden Messingeinlagen angebracht, die durch Nuten im Weißmetall verankert werden. Sie sollen später die Befestigung des Modells auf Platten zur Verwendung in der Formmaschine ermöglichen und sind mit Gewindelöchern zum Anschrauben versehen. Bei dem Eingießen des heißen Weißmetalls dehnt sich die Kupferform durch die Erwärmung etwas aus, zieht sich aber beim Erkalten wieder auf die Originalgröße zusammen. Nach dem Abkühlen des Weißmetalles werden die Trennflächen der Modellhälften der zweiteiligen Modelle glattgefräst, wobei das Modell in eine zweite, eigens hergestellte Gipsform eingelegt wird. So können die Trennflächen genau bis zur gewünschten Höhe von der Mittellinie und parallel mit den anderen Flächen abgefräst werden, dann werden sie um 0,005–0,007″ (0,13–0,18 mm) abgeschliffen, bis das Modell die gewünschte Höhe erreicht, die mit dem Mikro-

---

1) Machinery, N. Y. 38 (1931) S. 241/3.

2) Metallwirtsch. 11 (1932) S. 67/8.

meter nachgemessen wird. Nachdem die Innenflächen der zweiteiligen Modelle mit Paßstiften versehen worden sind, sind sie zur Verwendung in der Formmaschine fertig.

Nach demselben Verfahren können auch Kernkästen hergestellt werden; nur wird die Gipsform zur galvanoplastischen Herstellung der Kernkästen nicht als Höhlung, sondern als Relief ausgebildet. Große Formplatten, Ober- wie Unterplatten, aufgebaut aus Einzelstücken, können bis zu einer Größe von 38 × 38″ (etwa 1000 × 1000 mm) ebenfalls hergestellt werden.

Bei der Anfertigung von Metallmodellen auf dem bisherigen Wege, durch Sandguß nach einem Holzmodell, müssen zwei Schwindmaße in Rechnung gestellt werden, zunächst die Schwindung bei dem Guß des Modells aus Messing oder Aluminium, dann die Schwindung des Eisens bei dem Guß in der Sandform.

Bei den auf galvanoplastischem Wege hergestellten Modellen fällt die Schwindung dank der Elektrolyse fort. Zur Herstellung zusätzlicher Gußmodelle kann also direkt das Metallmodell, das in der Gießerei im Gebrauch ist, in gleicher Weise wie das Versuchsmodell benutzt werden. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß die glatte Gußfläche der so hergestellten Modelle eine Bearbeitung der Oberfläche durch Schaben, Feilen oder andere Feinfertigungsarbeiten unnötig macht. Die galvanoplastischen Kupfermodelle sind ferner absolut wirklichkeitsgetreu in allen Konturen. Dieser Vorteil im Verein mit niedrigem Kostenaufwand ist charakteristisch für dieses Verfahren. Auch besitzt das Kupfer ganz ausgezeichnete Eigenschaften hinsichtlich des Verschleißes bei der Herstellung der Sandform. Schließlich können diese Metallmodelle in der gewünschten Größe mit einer Genauigkeit von einigen Tausendstel Zoll hergestellt werden.

Das galvanoplastische Verfahren eignet sich zur Anfertigung von geteilten Modellen, Kernkästen und Formplatten; es ist aber zur Herstellung von ungeteilten Modellen nicht wirtschaftlich.“

### 23. Herstellung von Gießformen für Metalle, Glas usw.

In gleicher Weise, wie bei der Herstellung von Sandgußformen, lassen sich auch Formen zum Gießen von Metallen auf galvanoplastischem Wege in Kupfer, Nickel oder Eisen erzeugen. Leichter schmelzbare Metalle, selbst Messing und Bronze, kann man in elektrolytisch hergestellten Formen aus Eisen gießen, ohne Gefahr zu laufen, daß sich die Form mit dem Gießmetall legiert. Dabei sind die Abgüsse aus solchen Formen sehr fein, ja selbst Glanz ist teilweise zu erzielen, wenn die Gießform innen poliert wird. Allerdings erfordert diese Arbeit in Fällen, wo komplizierte Stücke zu gießen sind, einige Überlegung, um die einzelnen Teile solcher Gießformen so zusammenzustellen, daß ihre galvanoplastische Reproduktion möglich wird. Ähnlich wie wir dies bei der galvanoplastischen Herstellung figuraler Objekte kennenlernten, müssen auch hier die Schnitte, nach welchen man das Original zerlegt, um die einzelnen Formteile zu bilden, wohl überlegt sein.

Zu diesem Zwecke wird das Original teilweise abgedeckt oder in leitende (z. B. Blei) oder nichtleitende Materialien, wie Gips, Celluloid usw., eingegossen. Ist dann ein Stück der Form reproduziert, so legt man, wenn z. B. die Gießform aus zwei Teilen bestehen soll, in die galvanoplastisch hergestellte erste Hälfte das leitende Original ein, versieht das Ganze mit einer Trennungsschicht, die ein Zusammenwachsen verhindert, und schlägt darauf den zweiten Teil der Form nieder. Hierbei müssen dort, wo größere Profilunterschiede in Betracht kommen, die angewandten Kathodenstromdichten klein (nicht über 2 A) gehalten werden, da sonst bei einiger Dicke der Niederschläge an den vom Strom bevorzugten Spitzen, Ecken und Rändern leicht dendritenartige oder knospige Auswüchse entstehen, die, wenn sie sich erst einmal gebildet haben, auf Kosten des Wachstums der Umgebung wuchern.

Für gute Gießformen verlangt man aber eine tunlichst gleichmäßige Wandstärke an allen Teilen. Wir haben im Kapitel „Niederschlagsblenden“[1]) die Strom-

---

[1]) Siehe S. 1213.

blenden kennengelernt, die man in dem vorliegenden Falle nicht nur als Trennungswände benutzt, sondern auch als Formränder, um ein späteres, sehr mühsames Abschneiden oder Abfeilen der Ränder zu vermeiden, was leicht auch die Genauigkeit der Form beeinträchtigen würde. Abb. 707 zeigt ein Beispiel, wie man eine solche Form durch Blenden abgrenzt und den galvanoplastischen Niederschlag zerteilt. Man sieht das Original $O$ bei $S$ mit einem kupfernen Zuleitungsstreifen $K$ verlötet, der bei $H$ an die Kathodenstange angehängt wird, während die zweite Schleife $H_1$ dieses Blechstreifens zum Anfassen dient. Auf der Rückseite ist das Original mit einem Nichtleiter $J$ isoliert, wozu, je nach der Natur des Bades, Gips, Wachs, Celluloid, Zement u. ä. verwendet wird. $B_1$, $B_2$ und $B_3$ sind Stromblenden, und zwar verhindern $B_1$ und $B_2$ das Anwachsen der Ränder, $B_3$ bewirkt die Teilung des Niederschlages in zwei genau aufeinanderpassende Formhälften $F_1$ und $F_2$.

Diese Blenden brauchen natürlich nicht gerade zu sein, sie können auch nach jeder beliebigen Linie gebogen sein. Als Material für die Blenden eignen sich Glas, Celluloid, Gummi, Hartgummi, Marienglas (Glimmer) usw., wobei die Natur des galvanoplastischen Bades und dessen Betriebstemperatur zu berücksichtigen ist.

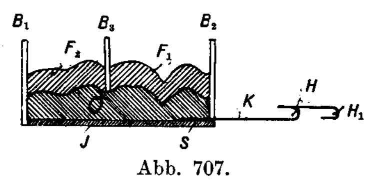


Abb. 707.

Auf diese Weise erzeugt man beispielsweise Formen aus Kupfer für Porzellan (z. B. die Formen für Porzellanpuppenköpfe), aus Nickel für Letternmetall (sogenannte Matern), aus Eisen für Gummitypen und für feinen Messingguß.

Man kann natürlich auch derartige Formen erhalten, indem man sich von dem Originalmodell zunächst einen Abguß mittels einer leicht schmelzbaren Metalllegierung herstellt.

G. Schor[1]) beschreibt einen derartigen Weg und empfiehlt für diesen Zweck folgende Legierungen:

| Newtons Legierung | |
|---|---|
| Wismut | 50 Tl. |
| Blei | 31 Tl. |
| Zinn | 19 Tl. |
| (Schmelzpunkt 94°) | |

| Cerrosafe-Legierung | |
|---|---|
| Wismut | 40,0 Tl. |
| Blei | 40,0 Tl. |
| Zinn | 11,5 Tl. |
| Cadmium | 8,5 Tl. |
| (Schmelzpunkt 83°) | |

und zwar sollen diese Legierungen mittels Spritzapparates auf die vorgeheizten Formen gespritzt werden, bis die Schicht eine genügende Dicke hat, wobei darauf zu achten ist, daß das aufgespritzte Metall gut verteilt und nicht allzu heiß verspritzt wird und im übrigen noch Metalleisten zur Verstärkung des Metallnegatives eingespritzt werden können. Mit den so erzeugten Metallformen können dann nach Auftragen einer Trennungsschicht in üblicher Weise Metallmatrizen auf galvanoplastischem Wege erzeugt werden.

Mit der Herstellung von Gußformen, besonders zum Gießen von Glas, befaßt sich das Verfahren von G. Schulz, Dresden[2]), bei dem das in bekannter Weise hergestellte Galvano an den tief liegenden und dort dünn gebliebenen Stellen rückseitig durch Aufspritzen von Metall verstärkt und dadurch auf die richtige und gleichmäßige Stärke gebracht wird. Das fertige Galvano wird alsdann unter Freilassung eines Zwischenraumes in eine Außenform von Sand, Gips oder dergleichen eingesetzt und der Raum zwischen Galvano und Außenform mit einer wärmeleitenden Schicht, wie z. B. fein

[1]) Metal Ind., N. Y. 36 (1938) S. 418/20.
[2]) DRP. 524835 vom 19. 2. 1930.

verteiltem Kupfer, ausgefüllt. Ohne diese wärmeleitende Schicht würde das dünne Galvano zu schnell heiß werden, und das Glas würde daran hängen bleiben.

Das Verfahren umfaßt folgende Patentansprüche:

1. Auf galvanischem Wege hergestellte, auf der Rückseite mit einer Verstärkung versehene Gußform aus Metall, besonders zur Herstellung von Gegenständen aus Glas, dadurch gekennzeichnet, daß das mit einer Metallverstärkung auf der Rückseite versehene Galvano unter Freilassung eines Zwischenraumes in einem Bett aus Masse befestigt und der Zwischenraum mit einer wärmeleitenden Schicht ausgefüllt ist.

2. Füllschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus fein zerteiltem Kupfer besteht.

3. Metallauflage auf der Rückseite des Galvanos gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch das Spritzverfahren hergestellt ist.

### 24. Herstellung von Beleuchtungskörpern, Stock- und Schirmgriffen.

Von jeder Hälfte der fein ziselierten und gravierten Modelle nimmt man Guttapercha- oder Wachsabdrücke und schlägt nach dem Graphitieren eine dünne Kupferschicht darauf nieder, deren Vertiefungen man auf der Rückseite mit Hartlot oder dergleichen ausfüllt. Nach entsprechender Bearbeitung der Ränder werden beide Hälften mit Hartlot zu einem Ganzen vereinigt und der so erhaltene Griff galvanisch versilbert, vergoldet oder oxydiert. Der galvanoplastische Prozeß ermöglicht auf diese Weise die fabrikmäßige Herstellung dieser oder ähnlicher Gegenstände in absoluter Naturtreue bei wesentlich geringerem Aufwand an Kosten gegenüber dem früheren Herstellungsverfahren. Während solche Kunstgegenstände früher mühsam mittels teurer stählerner Matrizen gewonnen wurden, ergibt der galvanoplastische Prozeß ohne nachträgliche Ziselierung und Gravierung die genaueste Kopie des Originales.

### 25. Anwendung der Galvanoplastik in der Zahntechnik.

Viele Zahnärzte und Zahntechniker haben sich schon, teilweise mit Erfolg, bemüht, Gaumenplatten und andere zahnärztliche Prothesen auf galvanoplastischem Wege zu erzeugen, zumal sich dadurch eine vollkommen naturgetreue Nachformung der Gaumenoberfläche erzielen läßt. Die Versuche reichen in die Jahre 1840–1850 zurück, wo Vajna in Budapest die ersten Kupfermodelle galvanoplastisch herstellte. Weitere Arbeiten stammen von St. Schulhof, Pardubitz (Böhmen), sowie von Hillischer und W. Wallisch, Wien[1]). Wir versagen uns jedoch, die in Frage kommenden Arbeitsmethoden zu beschreiben, da trotz vielseitiger Bemühungen die Galvanoplastik sich nicht in der Zahntechnik einführen konnte, vor allen Dingen deshalb, weil der galvanoplastische Weg eine außerordentlich sorgfältige Vorbehandlung der Modelle fordert und im Vergleich zu der heute in den Großstädten zentralisierten Herstellung solcher Gaumenplatten und anderer Prothesen auf dem Wege des Abprägens, vornehmlich in nichtrostenden Stahllegierungen, zu teuer und langwierig ist. Ausführliche Angaben für die Herstellung galvanoplastischer Zahnformen und dergleichen befinden sich in der vorausgegangenen 7. Auflage dieses Lehrbuches.

### 26. Herstellung von Spiegeln, Reflektoren und dergleichen.

Die kostspieligen Methoden bei der Erzeugung genau parabolisch ausgeschliffener Spiegel veranlaßte schon vor vielen Jahren eine ganze Reihe von Forschern, Versuche anzustellen, um auf elektrolytischem Wege solche Spiegel in einfacherer,

[1]) W. Pfanhauser: Galvanoplastik (SV.) S. 123.

billiger Weise herzustellen. Besondere Verdienste hat sich SH. O. COWPER-COLES erworben, dessen Verfahren durch in- und ausländische Patente geschützt wurde.

Das Verfahren von ELMORES German and Austro-Hungarian Metal Company Ltd., London und P. E. PRESCHLIN, Schladern a. d. Sieg[1]), umfaßt nachstehende Ansprüche:

1. Eine Vorrichtung zur Herstellung schalenförmiger Gefäße auf elektrolytischem Wege, gekennzeichnet durch die Anordnung der, der Gestalt des Gefäßes entsprechend gestalteten, sich drehenden Kathode auf einer schräg gelagerten Achse, um dadurch die Antriebsmittel und die Lagerung der Welle außerhalb des Bades zu verlegen, während die in der Drehungsachse liegenden Teile der Kathode in das Bad tauchen.

2. Bei der unter 1 gekennzeichneten Vorrichtung die Anordnung eines durch Federdruck angepreßten Glättwerkzeuges, das durch Räder- und Hebelwerk in einer, durch die Drehungsachse der Kathode gelegten Ebene langsam schwingt, um alle Stellen der Schale zu bearbeiten.

SH. O. COWPER-COLES und The Reflector Syndicate Ltd., London[2]) erzeugten Spiegel für Reflektoren nach folgender Methode:

1. Verfahren zur Herstellung von Hohlspiegeln, dadurch gekennzeichnet, daß eine Form mit einer Wachshaut überzogen wird, daß alsdann auf dieser Haut auf chemischem Wege Silber niedergeschlagen wird, daß darauf eine Palladiumschicht über der Silberschicht auf galvanischem Wege gebildet wird, und daß schließlich ebenfalls auf galvanischem Wege eine Hinterlage aus Kupfer oder einem anderen geeigneten Metall auf der Palladiumschicht unter Drehung der Form erzeugt und der von der Form abgenommene Spiegel zur Legierung des Palladiums mit Silber erhitzt oder zur Entfernung des Silbers mit einer Cyankaliumlösung oder dergleichen behandelt wird.

2. Bei dem in Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahren die Herstellung der Wachshaut durch Auftragen einer Lösung von Wachs in Benzin oder einem anderen flüchtigen Lösungsmittel.

3. Bei dem in Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahren das Reiben oder Polieren der Silberschicht vor der Erzeugung des galvanischen Palladiumniederschlages.

4. Bei dem in Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahren die Verwendung einer Form, bestehend aus einer Mischung von Schwefel und Graphit, in welcher sich der letztere Stoff etwas im Überschuß befindet.

Als Formen für die Spiegel wird Glas, Wachs, Metall oder ein anderer geeigneter Stoff verwendet, welcher mit einem dünnen Silberüberzug versehen wird. Hierbei ist zu beachten, daß der Silberüberzug nur auf Wachs direkt aufzubringen ist, während alle anderen Formen erst mit einer Wachsschicht überzogen werden müssen, bevor man sie versilbert. Als Wachslösung dient am besten eine Lösung von Bienenwachs in Benzin, weil das Benzin sehr rasch verdampft und das gelöste Wachs in gleichmäßiger Schicht auf der Form zurückläßt. Ist diese Haut genügend fest geworden, so wird sie mit einem Stück Sämischleder oder dergleichen gerieben, bis sie eine fein polierte Oberfläche zeigt. Ganz besonders ist diese Behandlung bei Anwendung von gläsernen Formen erforderlich, da die auf der Oberfläche derselben vorhandenen kleinen Schrammen, wenn sie nicht sorgfältig bedeckt werden, sich bei wiederholter Benutzung leicht vergrößern und dann zur Bildung von gröberen Unebenheiten Veranlassung geben.

Der auf rein chemischem Wege erzeugte Silberniederschlag wird ebenfalls mit Leder gerieben oder poliert, wobei man gleichzeitig eine Lockerung des Silbers von der Unterlage bezweckt. Die versilberte Form wird hierauf in einem galvanischen Bade mit Palladium überzogen.

Im Kupferbad deckt man anfangs mit hoher Stromdichte und verwendet Ströme bis zu 9 V Spannung. Die Palladiumschicht deckt sich dabei sehr rasch mit Kupfer,

---

[1]) DRP. 71831 vom 6. 4. 1893.

[2]) DRP. 89249 vom 26. 2. 1896.

danach kann die Stromdichte verringert werden. Während der Kupferfällung wird die Form kontinuierlich gedreht; man kann auch den Niederschlag, während er sich bildet, durch Glättwerkzeuge glätten. Hat die kupferne Hinterlage die gewünschte Stärke erreicht, so wird die Form mit dem Silber-, Palladium- und Kupferniederschlag aus dem Bad entfernt und auf ungefähr 65–95° angewärmt, wodurch die Wachsschicht schmilzt und sich die Form vom Niederschlag abtrennt. Der Niederschlag wird nun entweder erhitzt, damit sich das Silber mit dem Palladium legiert, oder man behandelt die Silberschicht mit einer Cyankaliumlösung oder einem anderen Lösungsmittel für Silber, welches die Palladiumschicht nicht angreift. Im ersteren Falle erhält der Spiegel als Fläche eine Palladium-Silberlegierung, welche den Vorteil hat, daß das Palladium nicht so leicht anläuft wie Silber, während das Silber dem Niederschlag hohen Glanz verleiht.

Wurde hingegen das Silber vollständig weggelöst, dann erhält man eine reine Palladiumfläche, welche ebenfalls hohen Glanz zeigt, weil sie auf der polierten Silberunterlage hergestellt wurde. Anstatt das Palladium auf dem Silber und das Kupfer auf dem Palladium niederzuschlagen, kann man auch das Kupfer unmittelbar auf dem Silberüberzug, das Palladium aber oder ein anderes nicht anlaufendes Metall nach Abnahme des Spiegels von der Form auf der Silberoberfläche niederschlagen. Macht man die Form aus Metall, z. B. aus Eisen mit einem Überzug von außen versilbertem Kupfer, so kann man das Palladium unmittelbar auf dieser Form niederschlagen, ohne diese erst mit Silber zu überziehen; man kann aber auch das Kupfer unmittelbar auf der mit Silberüberzug versehenen Form niederschlagen.

Als Ersatz für das Palladium oder Silber bei der Herstellung der Kugelfläche kann Chrom dienen.

Die Verbilligung der Herstellungskosten der Reflektoren bei Anwendung des beschriebenen Verfahrens besteht hauptsächlich darin, daß die Reflektoren nicht mehr der langwierigen Polierarbeit bedürfen, sondern höchstens einer Behandlung unterworfen werden müssen, welche man in der praktischen Galvanotechnik Handpolieren nennt. Gleichzeitig wird auch eine größere Annäherung der Spiegelfläche an die mathematische Form erreicht als bei den bisherigen Verfahren. Schließlich sind diese Spiegel bei ungleichmäßiger Erwärmung auch noch weniger der Deformation unterworfen und leiden durch eine gröbere Behandlung nicht so leicht Schaden.

Unter Umständen mag man die Reflektoren wohl auch hohl herstellen, so daß Wasser oder eine andere Flüssigkeit zur Vermeidung zu starker Erhitzung hindurchgeleitet werden kann, oder man kann den Gestaltsänderungen, welche bei der Erhitzung eintreten, durch eine absichtliche ungleichmäßige Wandstärke des Reflektors entgegenwirken.

Weitere Angaben über dieses Verfahren, z. B. die optischen Eigenschaften der so hergestellten Metallspiegel, sind in der Monographie „Elektrolytisches Verfahren zur Herstellung parabolischer Spiegel“ von SH. O. COWPER-COLES[1]) enthalten.

Zur Herstellung der Formen kann man auch eine Mischung von Schwefel und Graphit verwenden, die man in Glasformen gießt.

Das Palladium oder eine Palladiumlegierung kann auch in Form eines Amalgams auf den Spiegel gebracht werden, z. B. nach dem bei der Quecksilbervergoldung gebräuchlichen Verfahren.

Die Monographie beschreibt dann eine Reihe von Apparaten, besonders zur Ausführung der elektrochemischen Arbeiten.

---

[1]) SV.

Von weiteren Patenten sei noch dasjenige von J. A. SCHNEIDER, Kreuznach[1]), erwähnt, bei dem nach einem besonderen Verfahren die Matrizen für die Erzeugung von Parabolspiegeln erhalten werden. Während es früher üblich war, die zur Herstellung von Parabolspiegeln erforderliche Form derart zu erhalten, daß man ein Gefäß mit Quecksilber um eine lotrechte Achse in Rotation versetzte, wobei sich über dem Quecksilber eine in der Wärme flüssige, bei niedrigerer Temperatur erstarrende Masse, z. B. Wachs, befindet, soll nach dem neuen Verfahren an Stelle eines Gefäßes von zylindrischer Gestalt ein Gefäß mit einem Boden von Paraboloidform benutzt werden, um bei der Erstarrung der Wachsschicht die parabolische Unterlage für den galvanischen Niederschlag zu erhalten, ohne daß sich beim Erkalten der Quecksilbermasse ungleiche Zusammenziehungen, Strömungen und Wirbel bilden, die vielfach zu Unregelmäßigkeiten in der gewünschten Form führen.

Der Patentanspruch lautet:

„Verfahren zur Herstellung von Formen oder Matrizen für die Erzeugung von Paraboloiden auf galvanoplastischem oder anderem Wege mit Hilfe einer rotierenden Flüssigkeit, welche von einer leichteren, in der Wärme flüssigen, in der Kälte erstarrenden Masse bedeckt ist, dadurch gekennzeichnet, daß schädliche Zusammenziehungen, Strömungen und Wirbel bei der Abkühlung in der flüssig bleibenden Schicht (Quecksilber, Wasser und dergleichen) durch Verwendung eines rotierenden Gefäßes von einer paraboloidalen Gestaltung, welche nur durch eine gleichmäßige dünne Flüssigkeitsschicht von der erstarrenden Schicht absteht, vermieden werden."

Zu erwähnen sind in diesem Zusammenhang noch die Patente

A.P. 1759099 vom 20. 5. 1930, CH. W. DAKE, Chicago, und

A.P. 1871770 vom 16. 8. 1932, BLASIUS BART, East Orange, New Jersey, dessen Patentanspruch lautet:

„Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Gegenständen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Musterform mit hochglanzpolierter Oberfläche versieht, welche der Wirkung des elektrolytischen Chrombades ausgesetzt wird, um auf den hochglanzpolierten Oberflächen einen dünnen Chromniederschlag zu erzeugen, welcher eine Oberfläche besitzt, die das genaue Komplement der hochglanzpolierten Oberfläche der Musterform darstellt und die hohen Lichtreflexionseigenschaften einer solchen Oberfläche besitzt, wonach ein rückseitiger Metallniederschlag auf dem dünnen Chromniederschlag zwecks Erzeugung einer Arbeitsform abgeschieden wird, auf dem man einen Überzug aus isolierendem Material anbringt, wobei man die Kante und die verchromte Oberfläche der Arbeitsform freiläßt, wonach die Arbeitsform auf der einen Seite gegen die Einwirkung der elektrolytischen Bäder solange isoliert wird, bis sich ein dünner Metallniederschlag auf der exponierten Oberfläche gebildet hat, wonach ein Ring aus elastischem Isolationsmaterial um die Kante der Arbeitsform gelegt wird, um eine weitere Niederschlagsbildung hier zu verhindern und um den Rand des ersten Niederschlages auf der Chromoberfläche zu verklammern, worauf die Arbeitsform mit dem so verklammerten ersten Metallniederschlag der Einwirkung des elektrolytischen Bades ausgesetzt wird, bis sich ein Niederschlag der gewünschten Stärke gebildet hat, wonach der Klemmenring und der gebildete Niederschlag von der Arbeitsform abgenommen und derjenige Teil des Niederschlages, welcher durch den Ring bedeckt war, nachbearbeitet wird."

(11 weitere Ansprüche.)

A.P. 1872221 vom 16. 8. 1932, BLASIUS BART, East Orange, New Jersey/USA. Patentanspruch 1:

„Ein Verfahren, Gußformen für mit einem Rand versehene parabolische Reflektoren herzustellen, welches darin besteht, einen Ring an der einen Seite des Randes einer mit einem Rand versehenen Patrize zu befestigen, indem man den Ring und die besagte Seite der Patrize als Kathode der Wirkung eines elektrolytischen Bades aussetzt, bis sich eine Metallschicht, die geringer als die gewünschte Schichtstärke ist, über dem Ring, dem Teil des Randes und über

---

[1]) DRP. 306081 vom 25. 1. 1914.

dem innerhalb des Ringumfangs befindlichen parabolischen Teil abgeschieden hat, wodurch der Ring an die so gebildete Schicht gelötet wird, bei teilweiser, aber nicht vollständiger Zurückhaltung des Niederschlages von dem Teil der Gußform, der an den Rand und den Ring angrenzt, während man die Abscheidung in der Nähe des Mittelpunktes des parabolischen Teils der Gußform ohne Unterbrechung vor sich gehen läßt, bis sich die gewünschte Schichtstärke gebildet hat.“

(22 weitere Ansprüche.)

### 27. Herstellung von Blechen, Folien, Mutterblechen und Bändern.

Obwohl der elektrolytische Prozeß sich naturgemäß dazu eignet, Metall in beliebig dicken oder dünnen Schichten niederzuschlagen und den umständlichen Walzprozeß bei der Herstellung besonders dünner Bleche zu ersetzen, wurde bislang in der Praxis selten davon Gebrauch gemacht, ungeachtet der zahlreichen Patente, die auf diesem Sondergebiet schon genommen worden sind.

Die bekanntgewordenen Anwendungen dieser Art beschränkten sich auf die Fabrikation von Kupferfolien, hauptsächlich um fein lamellierte Dynamobürsten daraus herzustellen, und auf die Fabrikation von sogenanntem Metallpapier für Plakate, kleine Büchsen, elektrische Zünder und dergleichen, einer Kombination von Kupferfolien, die eventuell an einer Seite vernickelt oder versilbert sind, mit aufgeleimtem Papier. Hierzu verweisen wir auf den Abschnitt „Herstellung von Metallpapier“.

Natürlich kann man solche dünnen Folien auch aus Nickel, Eisen und anderen Metallen machen, und das hierzu benutzte Verfahren beruht darauf, daß man plane, hochglanzpolierte Mutterbleche von abgepaßter Größe nach vorheriger Anbringung einer Zwischenschicht, die das Festwachsen des Niederschlages an der Kathode verhindert, zwischen je zwei planen, gleich großen Anoden in das galvanoplastische Bad hängt und dort bei der geeigneten Stromdichte so lange hängen läßt, bis die gewünschte Dicke des Niederschlages erreicht ist.

Um das Abziehen solcher Bleche von den Mutterblechen zu erleichtern, ist vorgeschlagen worden, an den Längsseiten und an der unteren Kante der z. B. in Kupferraffinerien zur Verwendung gelangenden Mutterbleche Furchen anzuordnen, in denen der Niederschlag durchbricht. Statt dieser Furche können auch kanelierte Holzstäbe verwendet werden, die auf die Mutterbleche zu schieben sind.

Eine Verbesserung dieser bekannten Verfahren soll sich mit dem „Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Blechen als ablösbare elektrolytische Niederschläge“ der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin[1]), ergeben, das durch folgenden Patentanspruch gekennzeichnet ist:

„Verfahren zur Herstellung von Blechen als ablösbare elektrolytische Niederschläge, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrolytischen Niederschläge mittels Saugwirkung von den Kathodenplatten abgelöst werden.“

(8 weitere Patentansprüche.)

Eine ausführliche Beschreibung der Metallfolienherstellung gibt H. Kersten[2]), der für diesen Zweck eine Kathode aus poliertem, rostfreiem Stahl verwendet. Der darauf gebildete elektrolytische Niederschlag muß eine genügende mechanische Festigkeit besitzen, damit er von der Kathode abgezogen werden kann. Die Zusammensetzung der geeigneten Bäder, die Badtemperatur und die Stromdichte für die Folienerzeugung ist dort für Kobalt, Nickel, Kupfer, Silber, Cadmium, Zinn, Gold und Messing angegeben. Derartige dünne Folien werden u. a. benötigt für Telephon- und Mikromembranen. Ein deutsches Patent[3]) lautet auf K. Mey, Berlin, dessen Anspruch 1 wie folgt lautet:

„Verfahren zur Herstellung dünner Metallfolien durch Aufbringung des betreffenden Metalles auf eine Tragschicht unter Zwischenschaltung einer Schutzschicht und späterer Abtrennung

[1]) DRP. 620209 vom 29. 12. 1932. — [2]) Rev. Scientif. Instr. (1931) II S. 649/53; nach Nickel-Ber. (1931) S. 221. — [3]) DRP. 551001 vom 5. 3. 1924.

der Folienschicht von der Unterlage, dadurch gekennzeichnet, daß die Folienschicht auch auf ihrer Außenseite mit einer Schutzschicht bedeckt und zusammen mit beiden Schutzschichten von der Tragschicht und später erst von den Schutzschichten abgelöst wird."

(12 weitere Ansprüche.)

Für die Zwecke des Tiefdruckes werden Bleche benötigt, an deren Oberfläche höchste Anforderungen hinsichtlich Glätte und Porenfreiheit gestellt werden. Man kann hierbei z. B. von hochglanzpolierten Spiegelglasplatten oder hochglanzpolierten Zylindern aus nichtleitendem Material ausgehen, die, in bekannter Weise leitend gemacht, als Träger für einen starken, elektrolytischen Kupferüberzug dienen. Nach dem Ablösen desselben von der Unterlage werden so Kupferbleche von höchst er-

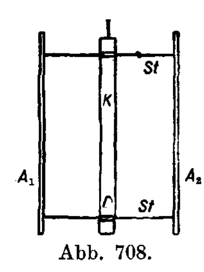



Abb. 708.

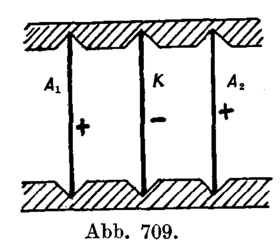



Abb. 709.

reichbarer Oberflächengüte erhalten, ein Verfahren, das sich OSCAR PFANHAUSER und HERMANN PFANHAUSER, Wien, schützen ließen[1]).

Patentanspruch 1:

Verfahren zur Herstellung von Tiefdruckblechen, die auf einen für das Tiefdruckverfahren geeigneten Träger aufgespannt werden, dadurch gekennzeichnet, daß auf einer zylindrischen oder ebenen Unterlage aus nicht leitendem Baustoff, deren Oberfläche auf die praktisch höchste erreichbare Glätte gebracht wurde, ein leitender Überzug ebenfalls von höchster technisch erreichbarer Glätte vorgesehen wird, hierauf auf diesem Überzug Kupfer elektrolytisch niedergeschlagen, dann das auf diese Weise erhaltene Elektrolytkupferblech von der Unterlage unter Mitnahme des leitenden Überzuges abgezogen wird.

(3 weitere Ansprüche).

Es ist klar, daß dem Verfahren von K. MEY mancherlei Mängel anhaften, die die weitere Anwendung beschränken. Z. B. tritt sehr leicht bei dicken Niederschlägen eine oft bedeutende Ungleichmäßigkeit der Schichtdicke ein, weil durch die Randstreuung der Stromlinien die Ränder mehr Strom erhalten als der mittlere Teil der Kathodenfläche. Auch können infolge nicht genau gleich eingestellter Entfernung der Kathoden von den Anoden die den Anoden näherliegenden Partien stärker anwachsen als die übrigen. Auch die Bildung von kleinen Knötchen oder ganzen Knospen auf der Rückseite und die Rauheit der Niederschläge stehen der Herstellung eines konkurrenzfähigen Marktproduktes, das mit der üblichen durch Auswalzen hergestellten Handelsware konkurrieren soll, hindernd im Wege.

Die Ungleichmäßigkeit dieser Niederschläge zu beseitigen, beschäftigte schon viele Erfinder. So wurde der Vorschlag gemacht[2]), durch sogenannte Abstandsregler eine gleichmäßige Niederschlagsdicke zu erzielen.

Abb. 708 zeigt Durchbrechungen $D$ der Kathode, in welche Stifte $St$ eingesetzt sind, die nach beiden Seiten gleich weit vorragen und die Anodenplatten $A_1$ $A_2$ in gleichmäßiger Entfernung halten.

Nach einem anderen Verfahren werden durch seitlich im Badgefäß angebrachte Führungsnuten die Kathoden $K$ und die Anoden $A_1$ $A_2$ ebenfalls in gleichmäßigem Abstand gehalten (Abb. 709) und gleichzeitig ein Dickerwachsen des Niederschlages

[1]) DRP. 667867 vom 8. 11. 1936.

[2]) Columbus Elektrizitäts-Ges. m. b. H., Ludwigshafen: DRP. 144548 vom 18. 1. 1902.

an den Rändern verhütet. Nach beiden Verfahren werden aber die durch eine nicht zu vermeidende wellenartige Beschaffenheit der Mutterbleche, besonders dann, wenn eine bestimmte Niederschlagsdicke erreicht wird, bedingten Ungleichmäßigkeiten der Stromverteilung innerhalb der größeren Kathodenflächen nicht beseitigt, und diese Ungleichmäßigkeit wird um so fühlbarer. je dicker man die kathodische Metallabscheidung treibt.

Das vielfach auftretende knospige Auswachsen und die grobkörnige Beschaffenheit der eigentlichen Niederschlagsfläche werden durch kleine Partikelchen in der Lösung verursacht, die sich, selbst wenn der Elektrolyt zirkuliert, an der Kathode ansetzen, sich mit Metall überziehen und um so rascher wachsen, je höher die angewandte Stromdichte ist. Diesem Übelstand kann etwas durch fortlaufende Zirkulation und Filtration des Elektrolyten gesteuert werden, ferner durch gleich-

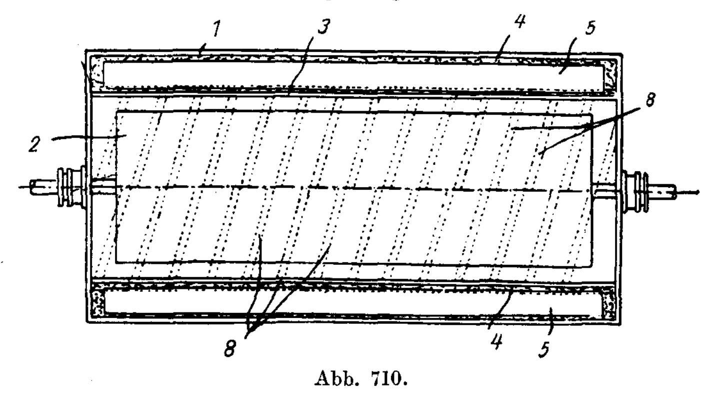



Abb. 710.

zeitiges Umhüllen der Anoden mit stromdurchlässigen Materialien, wenn nicht direkt Diaphragmen aus porösem Material benutzt und damit alle Unreinheiten, die durch Abfallen von den Anoden ins Bad gelangen, ferngehalten werden.

Wegen der erwähnten Nachteile, wie sie sich bei der elektrolytischen Herstellung von Blechen und Folien von Mutterplatten zeigen, hat M. A. Jullien[1]) Kupferbleche hergestellt durch Niederschlagen des Metalles auf einer rotierenden Walze, die der Länge nach mit einem isolierenden Streifen versehen ist. Zieht man den Kupferniederschlag von der mit einer Trennschicht versehenen Walze ab, so erhält man nach dem Flachbiegen das gewünschte Kupferblech. Zur Glättung des Niederschlages lassen sich Polierstähle (die aber wohl von der Badflüssigkeit angegriffen werden und besser durch Poliersteine zu ersetzen sind) benutzen, wie dies von M. A. Jullien und E. L. Dessolle[2]) vorgeschlagen worden ist.

Bei der fabrikatorischen Herstellung solcher Bleche, wie sie z. B. für Bedachungszwecke in einer Stärke von etwa 1,5 mm in Bex (Schweiz) erzeugt werden, kann man als Anodenmaterial auch stückiges Kupfer, z. B. Kupfergranalien, verwenden und sich dazu der in Abb. 710 dargestellten Anodenkästen mit querlaufenden Streben bedienen.

Bei vertikaler Anordnung dieser Streben würde das kathodisch niedergeschlagene Blech infolge der Abschirmung der Stromlinien ungleichmäßig dick werden. Man vermeidet diesen Nachteil durch Schrägstellung der Streben in der Weise, daß das obere Ende der einen Strebe mindestens bis zum unteren Ende der nächsten Strebe reicht.

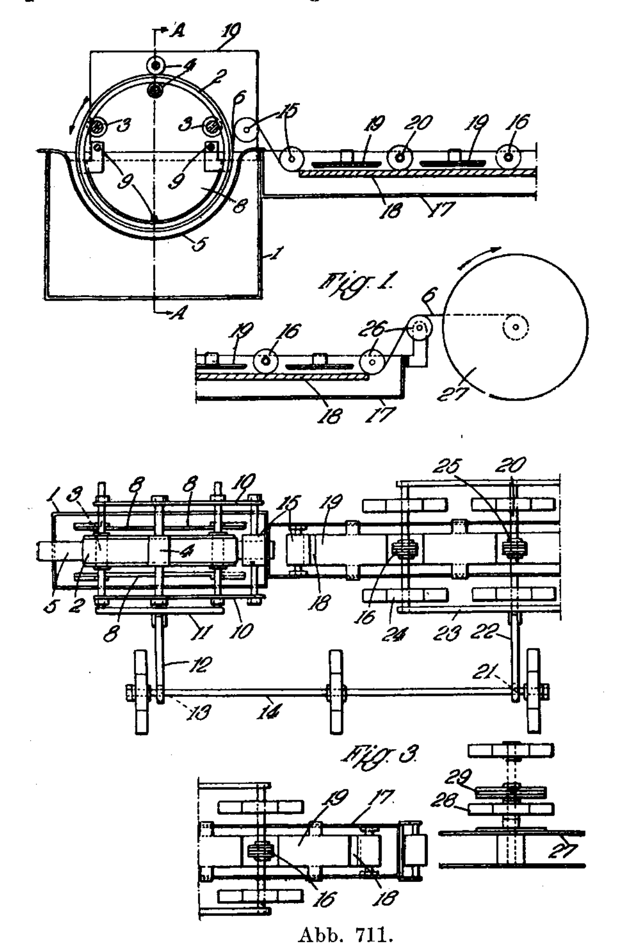
---

[1]) DRP. 403687 vom 28. 11. 1923.

[2]) E.P. 12563 vom 31. 5. 1906.

Der gleiche Effekt kann auch bei horizontaler Anordnung der Streben erreicht werden, ohne jedoch in gleicher Weise mechanisch haltbar zu sein, wie bei der Queranordnung der Streben.

Da die Herstellung solcher Bleche auf diskontinuierlichem Wege ziemlich viel Bedienung erfordert, hat man schon seit langem versucht, diesen Herstellungsprozeß automatisch zu gestalten, wofür die ersten Vorschläge von ELMORE und PRESCHLIN [1]) stammen. Hiernach wird das Metall auf einen Teil einer sich langsam drehenden Kathodenwalze niedergeschlagen, das so hergestellte Blech auf einer anderen Walze aufgerollt, während der vom Blech befreite, aus dem Bad hervorragende Teil der Kathodenwalze für die Aufnahme eines neuen Niederschlages vorbereitet wird.



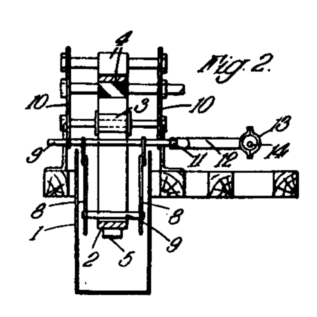




Abb. 711.

Besondere Verdienste auf diesem Gebiete der kontinuierlichen elektrolytischen Herstellung von Blechen, Bändern und Drähten hat sich SH. O. COWPER-COLES erworben. Seine Erfahrungen sind in zahlreichen in- und ausländischen Patenten niedergelegt. Vor allem ist hier das „Verfahren zum Herstellen von Blechen, Streifen, Drähten und dergleichen auf elektrolytischem Wege“ [2]) zu erwähnen, dessen Patentansprüche wie folgt lauten:

1. Verfahren zum Herstellen von Blechen, Streifen, Drähten und dergleichen auf elektrolytischem Wege, bei welchem das Metall auf eine umlaufende trommelartige Kathode niedergeschlagen, der Metallstreifen abgezogen und einem weiteren elektrolytischen Bad oder Bädern ausgesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall auf eine waagerecht angeordnete Kathode (2) niedergeschlagen, der Streifen (6) o. dgl. in waagerechter Ebene abgezogen sowie in dieser Lage durch das spätere Bad (17) oder die Bäder hindurchgezogen wird, um weitere

[1]) DRP. 71750 vom 6. 4. 1893.

[2]) SH. O. COWPER-COLES und F. C. Metal Processes Ltd., London: DRP. 557482 vom 12. 12. 1930.

Niederschläge zu erhalten, und in diesem Bad oder diesen Bädern der Einwirkung frei sich drehender, verschiebbarer, kreisrunder Scheiben (16) ausgesetzt wird, die quer zur Bewegungsrichtung des Streifens hin und her bewegt werden und nur bei der Bewegung in einer Richtung mit dem Streifen in Berührung kommen, um alle Teile des Streifens fortschreitend gleichmäßig zu behandeln, zum Zweck, einen vollkommen glatten Niederschlag gleichförmiger Dichte zu erhalten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in dem ersten die trommelartige Kathode (2) aufnehmenden Bad (1) Prallplatten (8) beiderseits der umlaufenden Kathode (2) angeordnet sind und parallel zur Achse der Kathode (2) hin und her bewegt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Streifen (6) während der Bewegung durch das elektrolytische Verstärkungsbad (17) oder die Verstärkungsbäder hindurch von einer Platte (18) aus Glas oder anderem nicht leitenden Stoff unterstützt wird.

Cowper-Coles[1]) machte im Jahre 1895 ferner den Vorschlag, lange Blechbänder dadurch elektrolytisch herzustellen, daß man ein endloses Band als Mutterkathode durch ein elektrolytisches Bad bewegt. In dem Tempo des Durchzugs dieses Bandes soll sich der Niederschlag bilden und fortlaufend davon abgezogen werden. Das fertige Band wird auf eine Trommel aufgerollt.

Er beschreibt in seiner Patentschrift das Verfahren folgendermaßen:

„Der Zweck dieser Erfindung ist die elektrolytische Herstellung von Blechen, Bändern oder Drähten aus Kupfer, Zink oder anderen Metallen auf eine praktische Art und in jeder gewünschten fortlaufenden Länge. Gemäß dieser Erfindung wird in einem Behälter, welcher den Elektrolyten enthält, die Anode oder die Anoden so angebracht, daß die Kathode in unmittelbarer Nähe der Anode oder der Anoden fortlaufend den Behälter durchläuft. Die Kathode hat die Form eines endlosen Bleches oder eines endlosen Bandes, welches über Rollen geleitet wird in einer Weise, welche das Passieren durch den Elektrolyten und in unmittelbarer Nähe der Anoden zuläßt. Die Kathode kann aus irgendeinem passenden Material hergestellt sein, das den Niederschlag von der Anode oder von den Anoden möglich macht, es kann beispielsweise ein flexibles Kupferband sein oder ein Band aus anderem Metall oder auch aus nichtmetallischem Material mit Graphit oder anderem Material überzogen, damit der Metallniederschlag haftet. Der metallische Niederschlag auf der sich bewegenden Kathode wird, nachdem er sich geformt hat, abgezogen. Dies kann erreicht werden, indem man ihn mit einer Rolle oder einem anderen Apparat verbindet, wodurch das niedergeschlagene Metall von der sich bewegenden Kathode abgezogen wird, und zwar entweder auf einer oder auch auf beiden Seiten der Kathode, falls der Niederschlag doppelseitig erfolgt."

Abb. 712 (I) zeigt im Längsschnitt einen Apparat, mit dessen Hilfe diese Erfindung ausgeführt werden kann.

*A* ist der Badbehälter mit den Anoden *B*, verbunden mit einem Pol des Generators.

*C* ist die Kathode, aus einem endlosen Band aus leitfähigem Metall bestehend, oder aus flexiblem, nicht leitfähigem Material mit einer leitenden Masse bedeckt, beispielsweise Graphit.

Die genannte Kathode läuft über Rollen *D*, welche auf irgendeine Weise in Bewegung gesetzt werden können, so daß die Kathode in der Nähe der Anoden langsam das Bad durchläuft. Der andere Pol des Generators wird elektrisch verbunden mit der genannten Kathode auf irgendeine passende Art und Weise, beispielsweise mittels Bürste *E*, welche an der Kathode liegt. *F* sind Rollen, durch welche das niedergeschlagene Metall von beiden Seiten der Kathode abgezogen werden kann, nachdem letztere das Bad verläßt, und zwar indem man zuerst die Enden des niedergeschlagenen Metalles an den besagten Rollen befestigt.

Falls die in Bewegung befindliche Kathode aus einem Material hergestellt ist, welches möglicherweise das leichte Abziehen des niedergeschlagenen Metalles nicht zuläßt, so kann man die Kathode durch ein besonderes Bad laufen lassen, wodurch

[1]) E.P. 2998 vom 11. 2. 1895.

ein Festhaften des Niederschlages vermieden wird. Falls Drähte oder Streifen gewünscht werden, so können dieselben von den Tafeln des niedergeschlagenen Metalles hergestellt werden, indem man diese durch Rollen leitet, welche die Tafeln der Länge nach teilen und ihnen gleichzeitig die gewünschte Form geben. Diese Form, z. B. wenn runde Drähte gewünscht werden, kann durch Anwendung von Druckplatten oder andere Formen, durch welche die abgeteilten Drähte laufen, vervollkommnet werden.

Einen anderen Weg zur Herstellung von Blechen gleichmäßiger Dicke im Durchzugsverfahren schlägt die Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin[1]), ein.

Das in der Patentschrift beschriebene Verfahren dient vornehmlich zur Erleichterung der Ablösung elektrolytisch hergestellter Bleche von ihren Dauerkathoden, die als senkrechte Platten zwischen zwei einander gegenüberliegenden Anoden durch das elektrolytische Bad oder die elektrolytischen Bäder geführt werden. Die Kathodenplatten werden an einer endlosen Kette hängend oder durch ein ähnliches Fördermittel geführt, während die Anoden aus zusammenhängendem geschichtetem Gut oder auch aus einzelnen nebeneinander angeordneten Metallstücken oder kleinstückigem Gut bestehen können.

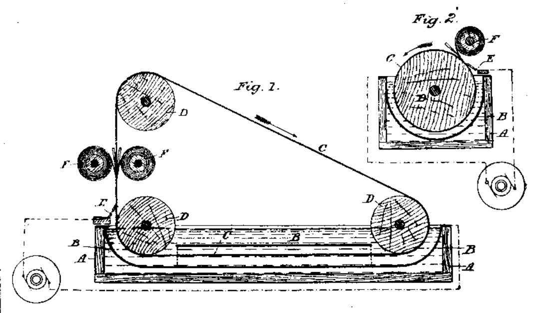


Abb. 712.

Bei solchen Anlagen werden, um ein Herausheben der Kathodenplatten an den Stirnwänden der Wannen zu vermeiden, die Kathodenplatten durch Schlitze an den Stirnwänden der Elektrolytwannen oder Waschwannen geführt. Hierbei hat es sich als zweckmäßig herausgestellt, an diesen Durchtrittsstellen keine Dichtungen anzuordnen, sondern den auslaufenden Elektrolyten in besonderen Gefäßen aufzufangen und gegebenenfalls nach einer Reinigung in den Kreislauf zurückzuführen.

Patentanspruch 1:

Vorrichtung für die Herstellung von Blechen gleichmäßiger Dicke durch Elektrolyse im Durchzugsverfahren mit Hilfe zwischen den Anoden senkrecht angeordneter plattenförmiger Kathoden, welche durch verhältnismäßig enge Schlitze, die in der Stirnwandung des Elektrolytbehälters angeordnet sind, geführt werden, dadurch gekennzeichnet, daß an den Schlitzen, durch die die Kathoden in das Bad eintreten, außerhalb des Badbehälters Hilfsanoden angeordnet sind, welche den ausfließenden Elektrolyt unter Strom halten.

Patentanspruch 2:

Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Badbehälter nahe der Eintrittsstelle der Kathodenplatte in den Elektrolyt die Anodenplatten in größerer Entfernung von den Kathodenplatten angeordnet sind als im Hauptteil des Bades.

J. Billiter[2]) schlägt vor, als Kathodenmaterial eine besondere Metallegierung zu verwenden, auf der sich das betreffende Metall zwar in dichter zusammenhängender Form niederschlägt, ohne aber mit dem Kathodenmaterial fest zu verwachsen.

Eine Kathode daraus, als ein endloses, biegsames Band, oder als scheibenförmige, vertikal sich drehende Kathode, gemäß Abb. 713, kann zur Herstellung von Bändern bzw. Blechen dienen. Bei der scheibenförmigen Kathode können

[1]) DRP. 629668 vom 28. 12. 1932.

[2]) D. Patanm. B 138859 und 139636.

einerseits rechteckige Bleche, andererseits, näher zum Zentrum, ein zusammenhängendes Band gewonnen werden. Der Vorteil der letzterwähnten Anordnung soll darin bestehen, daß die Blechherstellung mit einer Metallraffination verknüpft werden kann und die Kathoden beiderseitig ausgenutzt werden können.

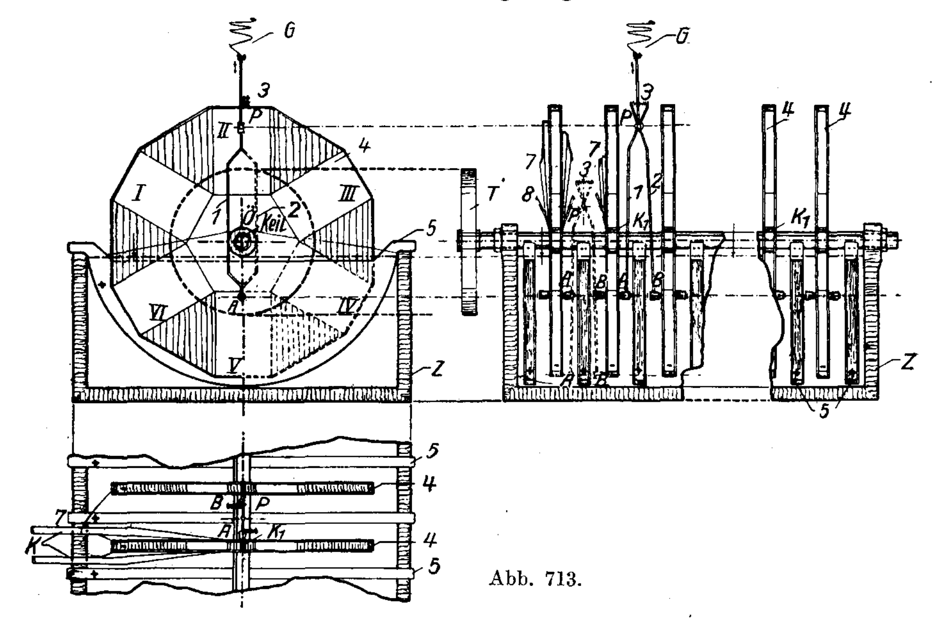


Abb. 713.

## 28. Blechherstellung nach dem Verfahren von W. Pfanhauser.

Ähnlich wie bei dem Verfahren von Cowper-Coles benutzt Verfasser zur elektrolytischen Blechherstellung eine rotierende Trommel, die nicht ganz in die Badflüssigkeit taucht und die vollständig oder oberflächlich aus leitendem, aber nichtmetallischem Material besteht. Hierfür kommen in Frage Retortenkohle, Graphit, Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, geschmolzenes Eisenoxyd und dergleichen. Der z. B. aus verbleitem Eisen bestehende Zylinder $T$ erhält gemäß Abb. 714 durch die Antriebsrolle $R$ eine langsame Drehung im Sinne des Pfeiles und ist im Bade von der Anode $A$ halbkreisförmig umgeben. Auf seiner Manteloberfläche ist durch Formierung die Bleischicht in eine festhaftende, gut leitende Bleisuperoxydschicht $S$ übergeführt, die nachträglich glänzend poliert wurde. Der negative Strom wird durch die Bürsten $KK_1$ außerhalb der Lösung der Trommel zugeführt und das abgeschiedene Blech $B$ hinter der Führungsrolle $F$ nach oben abgezogen und seiner Haspeltrommel zugeführt. Man kann auch Aluminium oder nichtrostenden Stahl, auf welchem die elektrolytischen Metallniederschläge nur schlecht haften, an Stelle der nichtleitenden Materialien verwenden. Mit dem beschriebenen Apparat lassen sich nicht nur glatte und lange Bleche, sondern auch sogenannte Bimetallbleche herstellen, indem z. B. auf der ganz eintauchenden Trommel zuerst eine Nickelschicht und darauf zur Verstärkung eine Kupfer-, Eisen- oder andere Schicht abgeschieden wird, die dann gemeinsam abgezogen werden. Auch für die Herstellung von Blechbändern mit bestimmtem Relief läßt sich dieses Verfahren verwenden, wenn man das Negativ davon auf der rotierenden Kathode anbringt, so daß das abgezogene lange Metallband in seiner ganzen Länge diese Reliefierung aufweist. Es wäre auf diese Weise wohl möglich, Metallfolien mit Papierunterlage als Wand-

bekleidung zu erzeugen, die an Stelle von gewöhnlichen Papiertapeten hübsche Effekte ergeben müssen, besonders wenn durch chemische Behandlung bestimmte Farbeffekte (die aber auch durch Auftragen von Farben erreichbar sind) zu Hilfe genommen werden.

Nach diesem Verfahren des Verfassers ist es auch angängig, drahtnetzartige oder gewebeartige Metallflächen herzustellen. Man hat nur nötig, die Kathodenoberfläche, wie dies Abb. 715 zeigt, stellenweise abzudecken. Die in dem Teile einer solchen Kathodenfläche erhöht liegenden, nichtmetallischen Partien, welche aber elektrisch leiten und welche im vorliegenden Beispiel einem Drahtnetz entsprechen, werden von den in der Abbildung schraffiert gezeichneten Flächen, welche tiefer liegen, unterbrochen. Diese tiefer liegenden Partien werden mit einem

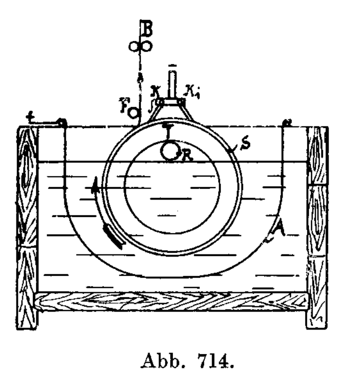



Abb. 714.

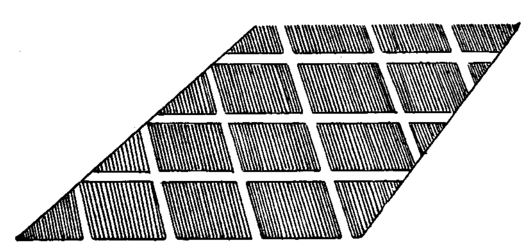


Abb. 715.

Isolationsmittel ausgefüllt, das möglichst über die Ränder der leitenden Teile hinausreicht. Auf diese Art und Weise soll eine kleine Stromblende erzeugt werden, welche das knospige Anwachsen der Ränder der herzustellenden netzartigen Gebilde verhütet. Da man diese Gebilde niemals sehr dick machen wird, brauchen diese ausfüllenden Isolationsmaterialien nicht hoch über die Flächen der leitenden Partien hinauszuragen, um schon dem Zweck der Stromblende zu entsprechen.

Dickflüssige Lackanstriche, Emaille, die im betreffenden Bade beständig ist, aufgelegte Celluloidplättchen u. ä. werden hierzu gute Dienste leisten.

Der Vollständigkeit halber lassen wir nachstehend noch eine Aufstellung der wichtigsten Patentschutzrechte auf dem Gebiete der elektrolytischen Blecherzeugung folgen:

DRP. 499693 vom 30. 8. 1927, Ernst Kelsen, Wien: „Vorrichtung zur Herstellung von Blechen und Rohren auf elektrolytischem Wege."

DRP. 534602 vom 22. 6. 1929, Ernst Kelsen, Wien: „Vorrichtung zur Herstellung von Blechen und Rohren."

DRP. 547312 vom 22. 6. 1929, Ernst Kelsen, Wien: „Vorrichtung zur elektrolytischen Herstellung von Blechen."

DRP. 576227 vom 21. 6. 1931, Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin: „Verfahren zur Herstellung rostsicherer Eisenbleche auf elektrolytischem Wege."

DRP. 585633 vom 22. 11. 1931, Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin: „Verfahren zur Erzeugung endloser Metallbänder."

DRP. 586490 vom 6. 1. 1931, Anton Kratky, Wien: „Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Herstellung von metallischen Bändern."

DRP. 595729 vom 14. 5. 1931, Ernst Kelsen, Wien: „Vorrichtung zur Herstellung von Elektrolyteisenblech mit knospenfreier Oberfläche."

DRP. 605474 vom 9. 4. 1933, Anaconda Copper Mining Company, New York: „Verfahren und Einrichtung zur kontinuierlichen Erzeugung von dünnen Blechen oder Folien durch elektrolytische Ablagerung von Metall."

DRP. 615814 vom 28. 4. 1933, Anaconda Sales Company, New York: „Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Metallblech."

DRP. 618243 vom 1. 7. 1933, Anaconda Copper Mining Company, New York: „Anordnung zur elektrolytischen Herstellung dünner Metallbleche und Metallfolien."

DRP. 629668 vom 28. 12. 1932, Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin: „Vorrichtung für die Herstellung von Blechen gleichmäßiger Dicke durch Elektrolyse im Durchzugsverfahren."

DRP. 635441 vom 23. 6. 1931, Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin: „Verfahren zur Herstellung magnetisch hochwertiger Bleche aus Elektrolyteisen."

DRP. 642373 vom 7. 1. 1932, Anaconda Sales Company, New York: „Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Verstärkung von Metallblechen."

DRP. 642665, vom 5. 5. 1934, H. Hampel, Berlin-Charlottenburg: „Verfahren zur fortlaufenden Herstellung von Metallbändern."

A.P. 1760028 vom 27. 5. 1930, H. M. Williams and R. G. Suman, Dayton: „Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Blechen."

### 29. Weißblechersatz.

Das vorher beschriebene Verfahren des Verfassers zur Herstellung von Blechen mit metallischen oder nichtmetallischen zylindrischen Kathoden kann naturgemäß auch noch dahingehend erweitert werden, daß man dem Herstellungsprozeß verschiedene galvanische Bäder angliedert, die zur beliebigen Oberflächenveredlung der erzeugten Bleche oder Bänder dienen. Hierbei dürfte das Hauptverwendungsgebiet in der nachträglichen galvanischen Verzinnung liegen, wodurch sich direkt auf elektrolytischem Wege Weißbleche bzw. Weißblechbänder erhalten lassen. Bekanntlich werden derartige Weißbleche bisher durch Eintauchen der Bleche in geschmolzenes Zinn oder in eine Zinn-Blei-Legierung erzeugt, welcher Weg jedoch trotz der Einfachheit der Herstellung den Nachteil eines unnötig hohen Zinnverbrauches hat. Dieser beträgt z. B. 6–8%, während der Zinngehalt des fertigen Bleches nur 2–3% vom Gewicht des fertigen Bleches beträgt. Außerdem werden bei der normalen Weißblechfabrikation beide Seiten des Bleches verzinnt, da die einseitige Verzinnung das Zusammenschweißen der Ränder zweier mit dem Rücken aufeinanderliegender Bleche oder die einseitige Abdeckung der Bleche erfordert. Beide Verfahren haben sich jedoch in der Praxis nicht einführen können, und da es auf dem eingangs erwähnten Wege möglich ist, rein elektrolytisch derartige Bleche zu verzinnen, bei denen man sowohl die Zinnauflage in jeder gewünschten Stärke ohne unnötigen Verbrauch an Zinn halten, ebenso wie auch die Verzinnung einseitig oder doppelseitig ausführen kann, dürfte dem neuen Verfahren eine gewisse Bedeutung für die Zukunft nicht abzustreiten sein. Naturgemäß ist die nachträgliche Veredlung der elektrolytischen Bleche und Bänder nicht nur auf die Verzinnung beschränkt, da man ebensogut einen Nickel-, Kupfer-, Messing-, Silber- oder Goldniederschlag auftragen kann. Wählt man denselben genügend stark oder gar in der Stärke des elektrolytisch hergestellten Bleches, so gelangt man zu den sogenannten Bimetallblechen, die einen willkommenen Ersatz für die auf dem Wege des Doublierens erhältlichen Bleche ergeben.

### 30. Verfahren zur Herstellung endloser Bänder nach W. Pfanhauser.

Verfasser hat ein Verfahren durchgebildet, bei dem ebenfalls ein endloses Band als Kathode dient, das aber gleichzeitig fortlaufend mit einer Trennungsschicht

versehen wird, so daß eine dauernde sichere Ablösung des hergestellten Blechbandes gewährleistet wird. Wenn dieses Verfahren auch vornehmlich für die Erzeugung von Eisenbändern gedacht ist, läßt sich dasselbe naturgemäß unter geeigneter Wahl des Mutterbandes, z. B. aus V2A- und ähnlichen nicht rostenden Legierungen, auch für die Herstellung anderer Metallbänder benutzen. Abb. 716 zeigt im Querschnitt die apparative Anordnung, wie sie zur Herstellung von Eisenblechbändern in beliebiger Stärke geeignet ist. In einem etwa 2 m tiefen Gefäß $C$ aus Eisenbeton sind die beiden, durch Diaphragmen $D$ gegen den Kathodenraum abgeschlossenen Anodenräume $A_1 A_2$, die mit Abfällen von Eisen gefüllt sind.

Der Strom wird durch größere Eisenstücke $F\,F_1$ beiderseits den Anodenkästen zugeführt. In den mittleren Raum $E$, der mit Eisenbad gefüllt ist, taucht bis auf etwa 1,5 m Tiefe ein etwa 1 m breites und etwa $^1/_2$ mm starkes autogen verschweißtes Eisenblechband als Schleife, das oben durch die Rollen $R$, $a$ und $L$ gehalten bzw. geführt und durch die Betonrolle $B$ von etwa 250 kg Eigengewicht gestreckt gehalten wird. Der Elektrolyt tritt unten bei der Öffnung $U$ ein und oben bei $O$ aus und wird durch eine Pumpe von einer zentralen Heizquelle aus durch eine Serie solcher Bäder durchgepumpt. Das Band $S$ läuft im Sinne der Pfeile langsam durch die Apparatur und erhält durch Friktion von der walzenförmigen Rolle $a$ seinen Antrieb.

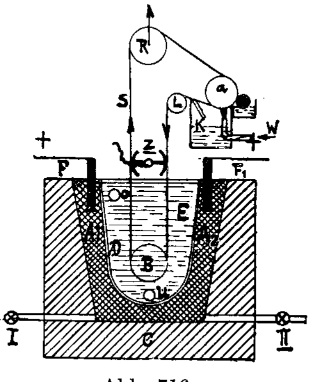


Abb. 716.

Die Stromzuleitung zum Mutterband geschieht durch den kupfernen Zuleitungsbügel $Z$ knapp oberhalb der Badoberfläche. Die tiefliegende Rolle $a$ steht in Verbindung mit einer Anbürst-Galvanisiervorrichtung, welche einen galvanischen Niederschlag fortlaufend auf das Blechband aufträgt, der das Zusammenwachsen des Niederschlages mit dem Mutterband verhindert. Durch das Rohr $W$ wird das Spülwasser zugeführt, das das Blech von anhaftendem Elektrolyten durch Abbrausen befreit. $K$ ist ein Weichgummistreifen, der das überschüssige Wasser vor Eintritt des präparierten Blechbandes in das elektrolytische Bad beseitigt. I und II sind zwei Ablaufrohre mit Hähnen, durch welche der Anodenschlamm, der vorwiegend aus Kohle besteht, abgelassen werden kann.

Das Band $S$ läuft in einer Aussparung der Betonwanne, so daß der Rand nicht galvanisiert wird und der Strom nicht auf die abgekehrte Seite des Blechbandes wirken kann. Die Rückseite des Mutterblechbandes bleibt demzufolge stets blank, da es aber kathodisch polarisiert ist, kann es sich in dem erwärmten Elektrolyten nicht lösen.

Bei Arbeitspausen wird die untere Schleife des Mutterbleches durch Emporheben der Führungsrolle $R$ aus dem Elektrolyten gehoben. Dadurch, daß das Band in gleichmäßigem Tempo durch den Elektrolyten gezogen wird, werden Ungleichmäßigkeiten der niedergeschlagenen Eisenschicht vermieden. Das Tempo des Durchzugs richtet sich wie bei allen derartig kontinuierlich arbeitenden galvanischen Verfahren nach dem gewünschten Gewicht des niedergeschlagenen Metalles pro dm², der exponierten Kathodenlänge, d. i. die Oberfläche der durch den Elektrolyten wandernden Kathodenfläche in dm², und der Stromstärke, die auf die ganze Kathode pro Bad angewendet wird.

Um die Dicke $D$ des so hergestellten Bleches zu berechnen, ist die allgemeine Schichtdickenformel[1]) heranzuziehen. Danach ist

$$D = \frac{G}{s \cdot F \cdot 10} = \frac{Ae \cdot i \cdot t \cdot \eta_K}{s \cdot 10}. \qquad (21)\ (22)$$

Um $t$ zu kennen, müssen wir uns vergegenwärtigen, daß damit die Zeit bezeichnet wird, die jeder Punkt des bewegten Bleches im Bade ist. $t$ muß also abhängig sein von der Länge des eintauchenden Badstückes ($l$) sowie von der Durchzugsgeschwindigkeit ($v$). Die Beziehung lautet

$$t = \frac{l}{v}.$$

Sämtliche Größen müssen vereinheitlicht werden und werden dabei zweckmäßig auf $m$ bzw. $h$ umgerechnet.

$$D = \frac{Ae \cdot i \cdot l \cdot \eta_K}{s \cdot v \cdot 10}.$$

Beispiel:

$$l = 3\,\text{m},$$
$$i = 3\,\text{A/dm}^2,$$
$$Ae \cdot \eta_K = 1\,\text{g/Ah},$$
$$v = 1\,\text{cm/min} = 0{,}6\,\text{m/h},$$
$$s = 7{,}8,$$
$$D = \frac{1 \cdot 3 \cdot 3}{7{,}8 \cdot 0{,}6 \cdot 10} = \mathbf{0{,}19\ mm.}$$

Will man umgekehrt die zu einer bestimmten Dicke benötigte Durchzugsgeschwindigkeit berechnen, so kehrt man die Formel um und erhält

$$v = \frac{Ae \cdot i \cdot l \cdot \eta_K}{D \cdot s \cdot 10}.$$

Beispiel: Gewünscht ist $D = 0{,}3$ mm. Es sei wieder $Ae \cdot \eta_K = 1$g/Ah; $l = 4$ m; $i = 3$ A/dm²; $s = 7{,}8$;

$$v = \frac{1 \cdot 3 \cdot 4}{0{,}3 \cdot 7 \cdot 8 \cdot 10} = \mathbf{0{,}51\ m/h = 51\ cm/h.}$$

Solche Verhältnisse sind praktisch erprobt und haben die Rechnung vollauf bestätigt. Der vorbeschriebene Weg zur Herstellung langer Blechbänder, der sich vollständig automatisch gestalten läßt, ist aber in mancher Hinsicht modifizierbar. Wir sahen in Abb. 716, wie das endlose Mutterband in einfach durchzuführender Weise in vertikaler Richtung durch das elektrolytische Bad gezogen wird. Das bedingt, daß nur eine bestimmte Länge der Schleife im Bade unter Strom gehalten werden kann. Eine Beschleunigung des Durchzugstempos ist aber nur möglich, wenn die im Bade exponierte Länge der Mutterkathode vergrößert wird, wie sich aus der Diskussion der Gleichung über das Dickenwachstum der Bleche bei dem elektrolytischen Verfahren ergibt. Legt man nun aber das Mutterband so, daß es senkrecht stehend durch das Bad gezogen wird, so läßt sich, wie dies aus Abb. 717 hervorgeht, die exponierte Länge des Mutterblechbandes beträchtlich vergrößern. Das Band $B$ kann also in mehreren Windungen (die Abbildung zeigt die Ansicht von oben) gelegt werden, so daß leicht 10 m Bandlänge und mehr im Bad exponiert werden können. Hierbei wird das Band gleichzeitig auf beiden Seiten mit dem Niederschlagsmetall belegt, so daß durch die Haspelrollen $H$ und $H_1$ gleichzeitig zwei Bänder abgehaspelt werden. Das Blechband ragt in diesem Falle etwas mit der oberen Kante über das Niveau der Badflüssigkeit und erhält an diesem Ende

[1]) Siehe S. 31.

an den Stellen $S$ mehrfach die kathodische Stromzuführung, die mit Rücksicht auf die große Kathodenfläche unbedingt unterteilt werden muß, schon deshalb, weil die Gesamtstromstärke von dem Querschnitt des Blechbandes nicht mehr geleitet werden kann. Die Nebenapparate, die aus der Abb. 717 ersichtlich sind, entsprechen genau der Anordnung nach dem vorher beschriebenen Verfahren. $G$ und $G_1$ sind die Galvanisierungsvorrichtungen, welche die Trennungsschicht auftragen; bei $W$ tritt das Spülwasser ein, das mittels der Brausen $B$ und $B_1$ auf das Mutterblech gespritzt die letzten Reste des Elektrolyten, aus $G\,G_1$ stammend, entfernt. Bei $E$ und $R$ sind Ein- bzw. Austritt des Bandes in oder aus dem Badgefäß, die am besten mit Weichgummiplatten abgedichtet sind. Durch den hydrostatischen Druck wird aber stets ein Teil des Elektrolyten dort ausfließen, und zwar in einen Sammelkanal, der in das Zentralgefäß führt, von wo aus eine genügend starke Pumpe die Lösung durch die Bäder treibt. Wenn auch diese Anordnung mehr Bodenfläche erfordert als das frühere Verfahren mit vertikal laufendem Mutterblech, so wird dieser Nachteil dadurch, daß zwei Bleche gleichzeitig und in rascherem Tempo entstehen, mehr als ausgeglichen.

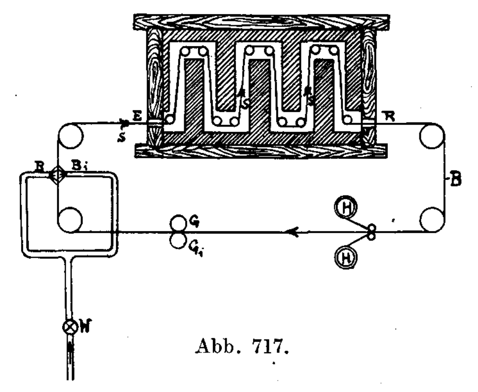


Abb. 717.

**31. Herstellung von Metallpapier.**

Es war naheliegend, die auf elektrolytischem Wege erzeugten Metallfolien zur Herstellung von Metallpapier zu benutzen, einer Arbeitsweise, wie sie wohl zuerst von der Firma F. Landauer & Co., Wien, fabrikatorisch angewendet wurde. Hierbei wird, wie bereits früher beschrieben, auf hochglanzpolierten, mit einer Trennungsschicht versehenen Messing- oder Neusilberplatten Kupfer oder zuerst Nickel und dann Kupfer niedergeschlagen, rückseitig mit Papier beleimt und dann der Niederschlag mit der Papierkaschierung abgezogen.

Da der Niederschlag rückseitig vollkommen glatt sein muß, ist neben einer guten Zirkulation des Elektrolyten eine kontinuierliche Filtration erforderlich. Die Elektrolysiergefäße, mit Blei ausgekleidete Holzwannen, werden in Hintereinanderschaltung benutzt und haben Abmessungen von etwa 700 × 500 × 700 mm.

Die Neusilber- oder Messingplatten, welche 400 × 500 mm groß sind, werden stets hochglänzend poliert erhalten, damit die Metallblätter gleichen Glanz aufweisen und sich leicht loslösen lassen. Nach dem Polieren werden die Platten entfettet und kommen in die Oxydierungs- bzw. Schweflungsbäder. Die Dauer dieser Vorbehandlung beträgt etwa 5 Minuten. Nach sorgfältigem Abspülen mit Wasser werden sie in die Bäder eingehängt und bleiben etwa 30 Minuten in den Kupferbädern, von denen je 30 in Serie geschaltet sind. Im ganzen sind 60 Wannen vorhanden. Je eine Serie wird von einem eigenen Motorgenerator gespeist, welcher 125 A bei 35 V leistet. Der Betrieb ist ununterbrochen, denn es wird sofort für jede den Bädern entnommene Platte eine neue eingesetzt, um eine Verschiebung der Stromverhältnisse zu vermeiden. Die verkupferten Platten kommen nach mehrmaliger Spülung in einen Trockenraum, hierauf in eine Walzenpresse, an der vorerst das Klebemittel aufgetragen, die beleimte Schicht mit Papier bedeckt und dann mit dem Papier der Wirkung zweier Druckwalzen ausgesetzt wird. Nun werden die beklebten Platten abermals getrocknet und dann die Metallpapiere

abgelöst, was nach dem Lostrennen der Ränder durch ein messerartiges Instrument leicht erreicht werden kann.

Sollen nur Kupferfolien hergestellt werden, die nicht mit Papier hinterklebt werden, so wird der Kupferniederschlag etwas stärker ausgeführt, und zwar beträgt dann die Expositionszeit bei gleichen Stromverhältnissen 45 Minuten. In ähnlicher Weise werden auch reine Nickelfolien hergestellt, wie sie für die Fabrikation von Eisen-Nickel-Akkumulatoren gebraucht werden.

In den meisten Fällen wird das Metallpapier in der Form des sogenannten Blattsilbers oder Blattgoldes in der Praxis benötigt, wofür der elektrolytische Weg sich vorzüglich eignet.

Obwohl die hier in Frage kommenden Verfahren eigentlich zu dem Kapitel: „Gold- bzw. Silber-Galvanoplastik" gehören, ziehen wir vor, die Beschreibung hier zu bringen, da es sich um die gleichen Methoden handelt, wie sie auch bei der kontinuierlichen Blech- bzw. Folienherstellung üblich sind.

Von den älteren Verfahren nennen wir zunächst lediglich der Vollständigkeit halber die Verfahren von St. W. Wood[1]), H. Perner[2]), J. Brandt und G. W. von Nawrocki[3]), E. Schröder[4]), C. Endruweit[5]), J. W. Swan[6]) und F. E. Elmore[7]), die jedoch durch neuere Verfahren überholt sind.

Meistens wird bei der Herstellung von Metallpapier aus Gold oder Silber das Edelmetallhäutchen mit einem entsprechenden galvanischen Niederschlag verstärkt, um eine dauerhaftere und innigere Verbindung des Metallblattes mit dem Papier zu erzielen. Für Gold kommt zumeist nur Kupfer oder Messing in Betracht, weil erwiesenermaßen die Unterlage durch die dünnen Goldhäutchen durchwirkt, so daß z. B. Kupfer dem Goldplättchen einen rötlichen, Silber einen grünlichen Ton verleiht.

Die neueren Verfahren bedienen sich zur Herstellung des sogenannten Blattgoldes meist als Abziehmittel einer Celluloid-, Cellon- oder Cellophanschicht, oder einer Lösung eines ähnlichen Kunstharzes, wodurch es möglich ist, derartiges Blattgold in Rollenform direkt zum Prägen im Buchdruck, z. B. für Buchrückenprägung, zu benutzen. Die hier aufgetragene Goldschicht ist sehr dünn und wird meist bei einer Niederschlagsdauer von etwa einer Minute auf dem durch das Goldbad laufenden Band, z. B. aus nichtrostendem Stahl, nach dem Passieren des Cellophanbades kontinuierlich abgezogen.

Die Dauer der Niederschlagsarbeit ist aus nebenstehender Tabelle ersichtlich.

Die heute benutzten Verfahren sind durch zahlreiche Patente, von denen wir nachstehend die wichtigsten anführen, geschützt:

DRP. 404895 vom 26. 11. 1923, R. T. Leighton und F. Demel: „Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Blattgold."

Patentanspruch:

1. Verfahren zum Vergolden einer ungeschützten Metallunterlage, ausschließlich auf einer Fläche, für die Herstellung von Blattgold, dadurch gekennzeichnet, daß eine Fläche eines Bandes oder Streifens des zu vergoldenden Metalls, vorzugsweise Silber, in Berührung mit dem Elektrolyten unter solchen Bedingungen gebracht wird, daß die Flüssigkeit nicht über die Kanten des Bandes zu der Fläche fließen kann, welche ohne Vergoldung bleiben soll.

(3 weitere Ansprüche.)

---

[1]) G. Haseltine: E.P. 3537 vom 30. 10. 1873 (Erfinder St. W. Wood).
[2]) E. Schröder und H. Perner: E.P. 10127 vom 7. 8. 1886.
[3]) DRP. 43351 vom 25. 9. 1887.
[4]) DRP. 123658 vom 6. 4. 1900.
[5]) DRP. 68561, Zusatzpatent zu DRP. 43351 (siehe oben).
[6]) Electricien 12 (1896) S. 173.
[7]) E.P. 9214 vom 15. 7. 1886.

| Metall | Dicke des Metallblattes | Niederschlagszeit in Stunden und Minuten bei einer angewendeten Stromdichte in A/dm² von | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | mm | 0,05 | 0,1 | 0,2 | 0,3 |
| Silber | 0,0002 | $6^1/_2$ | $3^1/_4$ | $1^1/_2$ | 1 |
| | 0,0005 | 16 | 8 | 4 | $2^1/_2$ |
| | 0,0010 | 32 | 16 | 8 | 5 |
| | 0,002 | 1h04 | 32 | 16 | 10 |
| | 0,005 | 2h36 | 1h18 | 39 | 26 |
| | 0,01 | 5h12 | 2h36 | 1h18 | 52 |
| Gold | 0,0002 | 13 | $6^1/_2$ | $3^1/_4$ | 2 |
| | 0,0005 | 32 | 16 | 8 | $5^1/_4$ |
| | 0,0010 | 1h04 | 32 | 16 | $10^1/_2$ |
| | 0,002 | 2h39 | 1h04 | 32 | 21 |
| | 0,005 | 5h18 | 2h39 | 1h20 | 53 |
| | 0,01 | 10h36 | 5h18 | 2h39 | 1h46 |

DRP. 530780 vom 20. 4. 1928, K. MEY, Berlin-Charlottenburg: „Verfahren zur Herstellung von Metallflittern."

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Metallflittern aus Folien, die durch elektrolytische Niederschlagung von Metall auf einer glänzenden metallischen Unterlage und darauffolgendem Abziehen von der letzteren gewonnen werden, dadurch gekennzeichnet, daß bei Niederschlagung des Folienmetalls aus einem cyankalischen, elektrolytischen Bad als metallische Niederschlagsfläche eine solche aus Tantal oder Chrom benutzt wird und daß der Niederschlag, wie an sich bei der Flitterherstellung bekannt, mit einer Haut eines durchsichtigen, organischen Stoffes, z. B. Gelatine, überzogen und nach Abziehen von der Unterlage zerteilt wird.

(2 weitere Ansprüche.)

DRP. 549776 vom 4. 7. 1929, W. FR. GRUPE, New York: „Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines Goldstreifens auf einem Trägerstreifen aus inertem Material."

Patentanspruch:

„Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines Goldstreifens auf einem Trägerstreifen aus inertem Material durch elektrolytische Niederschlagung einer Goldschicht auf einem endlosen Silberstreifen und darauf folgende chemische Ablösung des letzteren, sowie der nach dem neuen Verfahren gewonnenen Produkte."

DRP. 550967 vom 9. 3. 1929, K. MEY, Berlin-Charlottenburg: „Verbundfolie und Verfahren zur Behandlung von Verbundfolien mit Edelmetallschicht auf einer nicht edlen Unterlagsschicht."

Patentanspruch:

1. Verbundfolie mit Edelmetallschicht auf einer nicht edlen Unterlagsschicht, dadurch gekennzeichnet, daß ihre hochreflektierende Unterlage aus Nickel, Kobalt, Chrom oder Cadmium oder deren Legierungen besteht, zum Zwecke, das Unansehnlichwerden infolge von atmosphärischen Einflüssen, z. B. durch Entstehen von dunkelgefärbten Sulfiden auf der Unterlage, auszuschließen.

(2 weitere Ansprüche.)

DRP. 553863 vom 24. 6. 1928, C. MÜLLER, Berlin-Charlottenburg: „Einrichtung zur Herstellung von Metallfilmen."

Patentanspruch:

1. Einrichtung zur Herstellung von Metallfilmen oder metallischen Filmen oder Geweben, bei denen die Abscheidung der Metallschicht auf einem bandartigen Hilfsträger in Berührung mit einer freien Flüssigkeitsfläche erfolgt, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallband

ganz oder nahezu den Abschluß vom Flüssigkeitsbehälter bildet, über dessen Wände die Seitenränder des Bandes hinausragen.
(2 weitere Ansprüche.)

### 32. Herstellung von Sieben, Diaphragmen und Düsen.

Die Herstellung feinmaschiger Siebe, wozu bei genügend feiner Durchlochung auch die für elektrolytische Zwecke benötigten Metalldiaphragmen gehören, ist schon lange bekannt. Meist benutzt man als Matrize eine Metallplatte, in der nach irgendeinem chemigraphischen Verfahren feine Vertiefungen angebracht werden, die nachträglich mit einem elektrisch isolierenden Stoff aufgefüllt und dann im galvanoplastischen Bade mit einem dünnen Niederschlag versehen werden.

Vorher muß nach bekannten Methoden eine Trennschicht aufgetragen werden, um die Metallschicht von der Metallmatrize genügend leicht abziehen zu können.

Eines der ältesten Verfahren auf diesem Gebiete ist dasjenige von R. PECHKRANZ, Genf[1]), das durch folgenden Patentanspruch charakterisiert ist:

„Verfahren zur Herstellung dünner, fein gelochter Metallkörper mittels Galvanoplastik, gemäß welchem eine als Matrize dienende Metallplatte stellenweise mit einem elektrisch isolierenden Stoff bedeckt wird, um dort den galvanoplastischen Niederschlag des Metalls zu verhindern, während der von Isolierstoff freigebliebene Teil der Matrize, auf welchen der Niederschlag erfolgen soll, vorher oxydiert wird, um eine leichte Ablösung des niedergeschlagenen dünnen, gelochten Metallkörpers zu ermöglichen, dadurch gekennzeichnet, daß, nachdem das Isoliermaterial in an sich bekannter Weise rasterartig auf die Matrize aufgebracht ist, durch Galvanoplastik ein Metallüberzug auf die Matrize niedergeschlagen wird, dessen Dicke derart bemessen ist, daß jede einzelne isolierende Stelle bis zu einem gewissen bestimmbaren Grade eingerahmt wird, woraufhin dann dieser Niederschlag oxydiert wird."

Die nach diesem Verfahren in Nickel hergestellten Metalldiaphragmen haben sich u. a. für elektrolytische Wasserzersetzungsapparate in der Technik bewährt.

Das vorstehend kurz beschriebene Verfahren ist in verschiedener Richtung modifiziert und erweitert worden, wie aus den nachstehend aufgeführten Patenten hervorgeht:

DRP. 347556 vom 26. 10. 1920, M. SCHLÖTTER, Berlin-Wilmersdorf: „Verfahren zur Herstellung von Sieben und Filtern."

Patentanspruch:

„Verfahren zur Herstellung von Sieben und Filtern, dadurch gekennzeichnet, daß das photographische Bild eines Siebes oder Rasters in natürlicher Größe oder in irgendeinem maßstäblichen Verhältnis auf eine ätzbare Platte übertragen und die nicht belichteten Stellen angeätzt werden, von dieser Platte ein mechanischer Abdruck gemacht, dieser Abdruck zwecks Abformung in ein galvanoplastisches Bad gehängt wird."

DRP. 577390 vom 21. 10. 1931, FR. WERTH, Frankfurt a. M.: „Verfahren zur Erzielung feinster Durchgänge in Metallplatten oder Metallstücken." (Metalldüsen zur Erzeugung künstlicher Seide in Fäden, Bändern oder von Filmstreifen, von Roßhaar aus Kunststoff oder für Ziehwerkzeuge zum Ziehen feiner Drähte oder dergleichen.)

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Erzielung feinster Durchgänge in Metallplatten oder Metallstücken, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallplatte usw. zuerst mit feinen Bohrungen in dem kleinsten, feinmechanisch zu erzielenden Durchmesser versehen ist, durch welche Bohrungen dann ein isolierender Faden oder dergleichen gezogen wird, und daß die vorhandene Öffnung nunmehr mit Hilfe des galvanischen Niederschlages beliebiger Metalle vollkommen bis auf den durch den Faden eingenommenen Raum geschlossen und nach vollkommener Schließung der Faden auf geeignete Weise wieder entfernt wird.

(Ein weiterer Patentanspruch.)

---

[1]) DRP. 370118 vom 21. 12. 1921.

DRP. 635719 vom 29. 7. 1933, Lonza Elektrizitätswerke und chem. Fabriken A.-G., Basel/Schweiz: „Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Metalldiaphragmen."

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Metalldiaphragmen für elektrolytische Zwecke auf galvanischem Wege, dadurch gekennzeichnet, daß man einen durchbrochenen Träger, z. B. ein Drahtnetz, auf einer solchen Hilfsschicht, auf der ein galvanischer Niederschlag nicht haftet und die für Elektrolyt und Säuren absorbierend ist, z. B. auf einer elektrolytisch leitend gemachten Lackschicht, unmittelbar auflegt, auf den aus Drahtnetz und Hilfsschicht bestehenden Gegenstand durch Behandlung in einem Metallisierungsbad unter Verwendung eines Elektrolyten mit guter Tiefenwirkung einen Metallniederschlag erzeugt und nach Bildung eines genügend starken Niederschlages die abgeschiedene Metallschicht mitsamt dem Träger von der Hilfsschicht abzieht.

(7 weitere Ansprüche.)

DRP. 667460 vom 16. 1. 1935, L. R. Beynen in Brummen, W. van de Pol in Arnheim und B. M. van Dorp in Vorden, Niederlande: „Mutterplatte zur Herstellung von Sieben oder anderen durchlochten Metallkörpern."

Patentanspruch:

1. Mutterplatte mit einer aus elektrisch leitenden und elektrisch nicht leitenden Teilen bestehenden Oberfläche zum Gebrauch als Träger für auf galvanoplatischem Wege darauf zu bildende Siebe oder andere gelochte Metallkörper, dadurch gekennzeichnet, daß auf der Trägeroberfläche nichtleitende Stellen zur Erzeugung von Durchbrüchen und stromleitende Stellen aus Werkstoffen vorgesehen sind, die die Eigenschaft haben, gegebenenfalls nach Befeuchtung oder anderer Behandlung, abstoßend auf Federfarbe oder ähnliche fettige Stoffe zu wirken.

(2 weitere Ansprüche.)

DRP. 671834 vom 13. 4. 1937, W. van de Pol, Arnheim (Niederlande): „Matrize für die galvanische Herstellung dünner durchlochter Metallkörper, insbesondere von Metallsieben, und Verfahren zu ihrer Herstellung."

Patentanspruch:

1. Matrize für die galvanische Herstellung von durchlochten, dünnen Metallkörpern, insbesondere Metallsieben, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer dünnen gelochten Metallplatte besteht, die an einer Seite derart mit einem isolierenden Werkstoff überzogen ist, daß dieser in die Löcher der Platte hineinragt und die Löcher ausfüllt.

(4 weitere Ansprüche.)

## 33. Herstellung von Automobilkühlern, nahtlosen Gefäßen und dergleichen.

Zu diesen nahtlosen Gefäßen, wie Flaschen, Fässern, Vasen und Samowareinsätzen, gehören auch Automobilkühler und ähnliche Gegenstände, die vielfach schon auf galvanoplastischem Wege erzeugt worden sind.

Letztere sind nahtlose Hohlkörper, die zur Förderung des Wärmeaustausches eine große Oberfläche besitzen und gleichzeitig einen ziemlich hohen inneren Druck aushalten müssen.

Diesen Forderungen sollen die von St. Consigliere, Genua[1]), hergestellten nahtlosen Hohlkörper entsprechen, wie aus dem nachstehenden Patentanspruch hervorgeht:

„Verfahren zur galvanoplastischen Herstellung von nahtlosen Hohlkörpern mit großer Oberfläche, dadurch gekennzeichnet, daß in das auf elektrolytischem Wege zu überziehende Modell druckfeste, zweckmäßig aus dem Niederschlagsmetall bestehende Rohransätze mit nach dem Innern des späteren Hohlkörpers gerichteten radialen Öffnungen derart eingelegt werden, daß bei zwei aufeinandergesetzten gleichen Elementen ihre Enden aufeinanderpassen, zum Zwecke, die einzelnen Hohlkörper durch einfaches Zusammenpressen und Verschrauben zu größeren Hohlsystemen zusammensetzen zu können."

---

[1]) DRP. 199513 vom 22. 1. 1907.

Eine Verbesserung dieses Verfahrens behandelt ein Zusatzpatent des gleichen Erfinders[1]). Dieses bezieht sich auf eine Erhöhung der Widerstandsfähigkeit des Hohlkörpers selbst, auf die Erreichung einer gleichmäßigen Verteilung der im Innern des Hohlkörpers kreisenden Flüssigkeit und auf eine Erweiterung in der Gestalt der zur Anwendung kommenden Einsatzstücke, je nach dem Zweck, welche diese in dem Hohlkörper erfüllen müssen. Diese Einsatzstücke, die schon in fertigem Zustand in den auf galvanoplastischem Wege nach dem Hauptpatent hergestellten Hohlkörper eingeschlossen werden, können nämlich nicht nur die Gestalt von kurzen Ansatzstücken, sondern jede beliebige Form und Größe haben, je nach dem Anwendungszweck in der Wärmetechnik, z. B. bei Radiatorenanlagen, bei Kondensatoren- und Kesseleinrichtungen usw. Der Patentanspruch hat folgende Fassung:

„Verfahren zur galvanoplastischen Herstellung von nahtlosen Hohlkörpern mit großer Oberfläche nach Patent 199513, dadurch gekennzeichnet, daß die in bekannter Weise aus einem leicht schmelzbaren Material hergestellte Modellplatte vor dem Einbringen in das galvanische Bad mit einem langen, an die Seiten der Modellplatte sich anschließenden Metallrohr verbunden wird, das mit mehreren, nach dem Innern der Platte gerichteten Öffnungen versehen ist.“

Da die Herstellung von Kühlern für Motorfahrzeuge, besonders der sogenannten Bienenwabenform, durch Zusammenlöten der einzelnen Teile sehr schwierig ist und leicht Undichtheiten eintreten, bedienen sich E. Gremli-Haller und E. Weber-Schmid, Zürich[2]), zur Beseitigung dieser Übelstände des galvanoplastischen Verfahrens unter Anwendung leicht ausschmelzbarer Formen aus Woodschem Metall oder graphitiertem Wachs.

Die folgenden Patentansprüche kennzeichnen dieses Verfahren:

1. Verfahren zur galvanischen Herstellung von Kühlern für Motorfahrzeuge in ausschmelzbaren Formen, dadurch gekennzeichnet, daß eine Hohlform verwendet wird, auf deren Formfläche, die genau der Außenfläche des Kühlers entspricht, ein metallischer Niederschlag von der der Kühlerwandung entsprechenden Stärke gebildet wird.

2. Verfahren zur Herstellung von Kühlern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß schwache bzw. beschädigte Wandteile durch galvanische Niederschläge verstärkt bzw. ausgebessert werden.

H. Krug in Luzern und H. Rasor in Ludwigshafen verwenden zur Herstellung von Großoberflächenkühlern einzelne von einem Rahmen umschlossene Röhrchen.

Dieses Verfahren[3]) hat folgenden Patentanspruch:

„Verfahren zur Herstellung von Großoberflächenkühlern, die aus einzelnen von einem Rahmen umschlossenen Röhrchen bestehen, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst die zweckmäßig mit erweiterten Enden versehenen Röhrchen in geringem Abstand voneinander in den Rahmen einbaut, alsdann das Ganze nacheinander mit der einen und anderen Stirnseite in ein Bad von leicht schmelzendem Metall eintaucht und nach dessen Erstarren den Kühler in bekannter Weise mit einem galvanostegischen Überzug versieht, worauf schließlich das leicht schmelzende Metall wieder ausgeschmolzen werden kann.“

In dieses Gebiet gehört auch die Herstellung von Federungskörpern, Membrandosen oder ähnlichen Hohlkörpern, die sich auf elektrolytischem Wege verhältnismäßig einfach herstellen lassen. Hierauf beziehen sich zwei Gebrauchsmuster des Drägerwerkes, Lübeck, die folgende Schutzansprüche umfassen:

DRGM. Nr. 1473899 vom 13. 9. 1939.

Schutzanspruch:

„Vorrichtung zum Herstellen von Federungskörpern, Membrandosen und ähnlichen Hohlkörpern auf elektrolytischem Wege, gekennzeichnet durch eine außerhalb des Metallsalzbades liegende, um ihre Achse drehbare Haltevorrichtung für den z. B. aus Wachs bestehenden und

[1]) DRP. 246276.
[2]) DRP. 182272 vom 4. 3. 1906.
[3]) DRP. 218688 vom 17. 11. 1908.

durch Graphit oberflächlich leitend gemachten Formkörper, die gleichzeitig und zwar unmittelbar oder mittelbar unter Zwischenschaltung eines Lagers zum Zuführen des elektrischen Stromes und zum Übertragen der Drehbewegung auf den Fremdkörper während des Galvanisierens dient."

DRGM. Nr. 1473900 vom 4. 11. 1939.

Schutzanspruch:

„Vorrichtung zum Herstellen von Federungskörpern, Membrandosen und ähnlichen Bauelementen auf elektrolytischem Wege, bestehend aus einem mit einer Metallsalzlösung beschickten Behälter, in den ein aus einer bei niedriger Temperatur, z. B. 125° C, schmelzenden Metallegierung hergestellter, um seine Achse drehbarer, an einem Halter aus nicht leitendem Material sitzender, als Kathode dienender Formkörper eintaucht, dessen unteres Ende die Gestalt eines Federungskörpers oder einer Membrandose besitzt, und in dem seitlich die Anode angeordnet ist."

Die Patentliteratur auf dem Gebiete der Herstellung nahtloser Gefäße ist sehr reichhaltig.

So schlägt W. S. SUTHERLAND[1]) vor, zur Herstellung von Dampferzeugern und Oberflächenkondensatoren Metall auf leicht ausschmelzbaren Kernen niederzuschlagen.

Im Jahre 1885 ließ sich F. E. ELMORE[2]) ein Verfahren zur Herstellung von Hohlgefäßen und Siedepfannen patentieren, wobei in der Weise verfahren wurde, daß die Formen zunächst mit einer Schicht eines anhaftenden und dann mit einer Schicht nichthaftenden Kupfers versehen wurden. Die so behandelten Formen werden dann auf einer waagerechten Welle in das Bad gebracht und kathodisch verbunden, während als Anoden entweder Kupferstreifen oder Streifen aus nichtleitendem Material in gleichen Abständen von den Kathoden angeordnet werden. Die Welle mit der Kathode wird gedreht und der Niederschlag durch Glättwerkzeuge behandelt.

J. W. DAVIS und J. O. EVANS[3]) verwenden bei ihrer Methode zur Erzeugung von metallenen Hohlwaren geteilte Kerne, auf denen sie Metall niederschlagen, während sie den Elektrolyten in bereits bekannter Weise zirkulieren lassen.

A. KRÜGER[4]) erhielt ein Patent auf die Herstellung biegsamer Körper durch elektrolytisches Niederschlagen von Metall, deren einzelne Metallschichten durch Zwischenlagen entweder ganz oder teilweise voneinander getrennt werden, um trotz der Festigkeit auch genügend biegsam zu sein. Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, verschiedene Elektrolyte beliebiger Wahl und Reihenfolge zur Erreichung bestimmter Materialzusammensetzungen und Legierungen zu erhalten, die sich durch Erhitzen miteinander verbinden, wobei die Glättung der Oberfläche durch einen besonderen Glättapparat erfolgt.

Als Beispiel wird angeführt: „Um einen Körper mit schraubengangförmiger Mantelfläche herzustellen, benutzt man eine konische Hohlspindel aus Metall, die mit einem Überzuge aus Graphit, gemischt mit Terpentingeist, verbunden ist, welcher nach scharfer Trocknung geglättet wird. Durch Rotation der Spindel in einem elektrolytischen Bade wird ein dünner Überzug niedergeschlagen, der geglättet und mit einer Trennungsschicht versehen wird. Dann wird ein weiterer Metallmantel im Bade niedergeschlagen und diese Manipulation solange fortgesetzt, bis man die gewünschte Festigkeit der Wandstärke erreicht hat. Wo aber noch zu höherer Verstärkung der Manteldecke eine direkte Berührung der einzelnen Mantelschichten untereinander wünschenswert erscheint, werden an vorteilhaft gewählten Stellen (Linien) die Trennungsschichten mechanisch entfernt, so daß an diesen die folgende Niederschlagsschicht in Berührung

[1]) E.P. 8054 vom 22. 5. 1884.
[2]) E.P. 10451 vom 3. 9. 1885.
[3]) E.P. 8108 vom 29. 4. 1892.
[4]) DRP. 95761 vom 20. 9. 1896.

und feste Verbindung mit der jeweiligen Unterschicht tritt, ohne dadurch die Biegsamkeit merklich zu beeinträchtigen."

An neueren Patenten seien die nachfolgenden erwähnt:

DRP. 530779 vom 9. 10. 1928, Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.-G., Höllriegelskreuth bei München: „Verfahren zur Herstellung doppelwandiger Gefäße."

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung eines dünnwandigen, für die Aufnahme verflüssigten Gases dienenden Behälters innerhalb einer Hochdruckflasche, dadurch gekennzeichnet, daß die Innenwandung der Hochdruckflasche mit einem nichtleitenden Überzug versehen wird, dessen Oberfläche in bekannter Weise leitend gemacht wird, worauf das Metall durch Elektrolyse niedergeschlagen wird und nach Fertigstellung des Überzuges die Kernmasse durch ausgesparte oder nachträglich hergestellte, dem Druckausgleich dienende Öffnungen entfernt wird. (Außerdem ein weiterer Anspruch.)

DRP. 611581 vom 5. 8. 1933, Deutsche Elmore's Metall-Aktien-Gesellschaft, Schladern a. d. Sieg: „Galvanoplastische Herstellung von Platten oder Behältern aus Metallen."

Patentanspruch:

1. Galvanoplastische Herstellung von Platten oder Behältern aus Metall mit unmittelbar aufliegendem Leitungskanal für Wärmeübertragungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß auf den gegebenenfalls galvanoplastisch hergestellten Platten oder dem Behälter unmittelbar ein Strang aus schmelzbarer leitender Masse in Form des gewünschten Leitungskanals aufgelegt, Metall darauf niedergeschlagen und die Formmasse herausgeschmolzen wird.

E.P. 162042 vom 16. 1. 1920, Sh. O. Cowper-Coles, Sunbury-on-Thames: „Maschine zur automatischen und kontinuierlichen Herstellung nahtloser Gefäße, Lampensockel und anderer Gegenstände auf elektrolytischem Wege."

A.P. 2001998 vom 21. 5. 1935, B. Bart, East Orange, N. J.: „Verfahren zur Herstellung von Hochdrucktanks."

A.P. 2023192 vom 3. 12. 1935, B. Bart, East Orange, N. J.: „Elektrolytisch erzeugte Tanks."

A.P. 2029011 vom 28. 1. 1936, B. Bart, East Orange, N. J.: „Nahtlose Tanks."

## 34. Herstellung nahtloser Kupferrohre und Walzen.

Bekanntlich werden auf elektrolytischem Wege Kupferrohre und Walzen in beliebigen Abmessungen und in vorzüglicher Qualität in großem Maßstabe erzeugt, wobei man sich meistens des Elmore-Verfahrens bedient, genannt nach J. O. S. Elmore, dessen Arbeiten auf diesem Sondergebiete richtunggebend waren.

Bei dem älteren Verfahren[1]) werden Kupferrohre in der Weise auf elektrolytischem Wege gewonnen, daß zuerst ein Eisenkern cyanidisch vorverkupfert, hierauf oxydiert und dann im sauren Kupferbad mit der gewünschten starken Kupferschicht versehen wird. Letztere wird auf dem sich drehenden Kern aufgetragen, während gleichzeitig die niedergeschlagene Kupferschicht durch ein hin- und hergehendes Polierwerkzeug verdichtet wird. Nach Beendigung wird der mit der Kupferschicht versehene Kern durch Druck allein in der Richtung des Umfanges derart gestreckt, daß die Kupferschicht als loses Rohr von dem Kern abgezogen werden kann. Die für letzteren Zweck benutzte Vorrichtung zeigt Abb. 718.

Durch die fortdauernde Glättung des Kupferniederschlages wird das Kupfer wesentlich härter und dichter. Hat z. B. das aus einem sauren Kupferbad gewonnene Metall eine Skleroskophärte von 8, so erhöht sich diese durch die Glättung auf 11–12, während ungeglühtes Walzkupfer eine Härte von 14 besitzt.

---

[1]) DRP. 59933 vom 19. 11. 1890; A. S. Elmore, Leeds.

Später benutzte ELMORE[1]) einen Badbehälter $A$ von U-förmigem Querschnitt, wie in den Abb. 719–722 im Schnitt gezeigt. Dieser Behälter ist durch Scheidewände $B$ in eine Anzahl Kammern geteilt, durch die der Kern, auf dem sich das Kupfer niederschlägt, hindurchgeführt wird. In einigen dieser Abteilungen wird durch Federn $C$ der elektrische Kontakt der Kerne bewerkstelligt und der Niederschlag durch Poliersteine bearbeitet. Die Anoden $F$ sind immer nur in solchen Kammern untergebracht, in denen weder Kontaktfedern noch Glätter wirksam sind, wodurch vermieden wird, daß sich diese Teile ebenfalls plattieren. Der Badtrog ist länger als ein einzelner Rohrkern, welcher an beiden Enden zwischen zwei Stäbe aus nichtleitendem Material, wie Holz und dergleichen, eingespannt ist. Letzterer wird durch Stopfbüchsen durch die Endwände des Bottichs geführt.

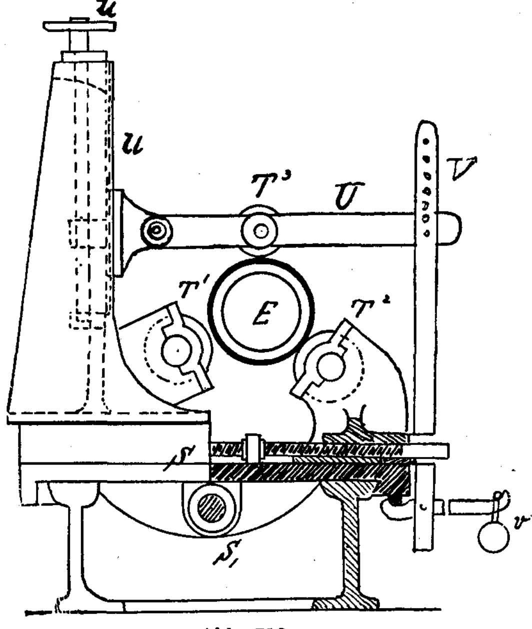


Abb. 718.

Der Elektrolyt durchfließt den Apparat kontinuierlich, und der Trog wird, damit das Durchpressen des Elektrolyten unter Druck ausführbar ist, mit einem gut schließenden Deckel $K$ bedeckt. Die Kerne werden während des Betriebes gedreht *und in den Kammern hin* und her geschoben.

Zur Herstellung von 1000 kg Kupferrohren genügen 1170 kg Kupfer bei einer Badspannung von 0,5 V, was einem Kostenaufwand von etwa 280 Mark entspricht.

In der Fabrik der Elmore Company in Hunsled bei Leeds waren früher vier Dynamos zu je 37,5 kW, entsprechend 50 V und 750 A, in Betrieb. Man verwendete

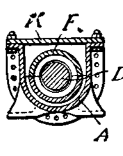


Abb. 719.

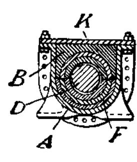


Abb. 720.

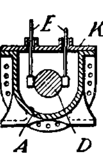


Abb. 721.

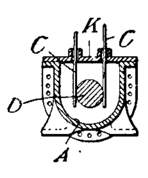


Abb. 722.

dort Chile-Kupfer, das durch Eingießen in Wasser granuliert wurde. Die Fabrik arbeitete mit 60 hintereinandergeschalteten Bädern in den Abmessungen von 300 × 80 × 100 cm. Der Niederschlag erfolgte äußerst langsam bei einer Badspannung von 0,9 V, so daß bei Tag- und Nachtbetrieb eine Kupferröhre von 0,3 mm Dicke in 6 Tagen fertiggestellt wurde.

In den Werken der Deutschen Elmore's Metall-A.-G. in Schladern a. d. Sieg wird 94- bis 96proz. Rohkupfer verarbeitet. Die Granalien werden in etwa

[1]) DRP. 95857 vom 2. 7. 1897; J. O. S. ELMORE, Kapurthala, Indien.

20 cm dicken Schichten als Anoden verwendet. Die hintereinandergeschalteten Bottiche sind in langen Doppelreihen in vier großen Abteilungen angeordnet. Die apparative Ausrüstung der Bäder ist durch moderne Einzelantriebe der Dorne vielfach unterteilt. Die Glättwerkzeuge und die sie betreffenden Antriebe werden mechanisch und automatisch gesteuert, so daß ihre Bewegung den Abscheidungsgeschwindigkeiten angepaßt werden kann und daß bei den jeweils einstellbaren Stromdichten eine bestimmte kristallinische Struktur des Kupfers erreicht wird. Die Stromdichten betragen bis zu 1000 A/m².

Es können Rohre bis zu 8 m Länge und 2500 mm Durchmesser bei beliebiger Wandstärke hergestellt werden. Dabei kann der Prozeß bei der Herstellung beliebig oft unterbrochen werden, ohne daß irgendwelche Nachteile im strukturellen Aufbau eintreten. Die Festigkeit des abgeschiedenen Kupfers beträgt 28 kg/mm², die Dehnung 50%. Die Firma stellt nicht nur Rohre, sondern auch nahtlose Gefäße mit den verschiedensten Formen und den oben angegebenen Abmessungen her.

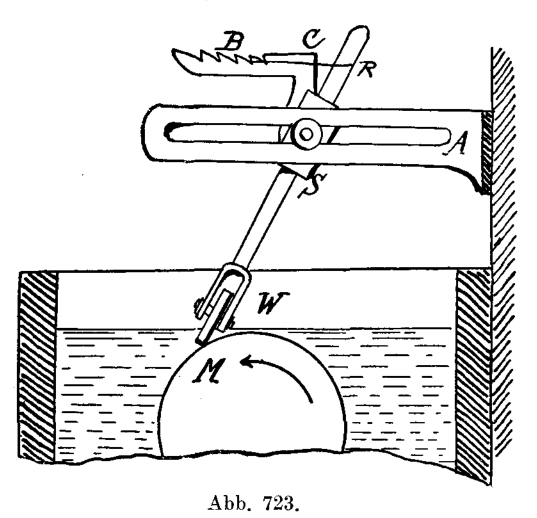


Abb. 723.

Besonderer Wert wurde bei den beschriebenen Verfahren auf die konstruktive Durchbildung der Glättwerkzeuge gelegt. Die Elmores German and Austro-Hungarian Metal Company, Ltd. benutzt ein radförmiges Glättwerkzeug, das auf einer Achse drehbar gelagert ist, welch letztere zur Achse des sich drehenden Dornes annähernd senkrecht steht. Das Glättrad bewegt sich an der Metalloberfläche in der Längsrichtung hin und her, indem es gleichzeitig eine drehende Bewegung ausführt. Sobald die Oberfläche des niedergeschlagenen Metalles ungleichförmig ist, erhält das Glättrad einen Halbmesser, der kleiner ist als der kleinste Halbmesser einer der Vertiefungen. Das Rad kann dann in jede Vertiefung eintreten und deren Fläche bearbeiten. Abb. 723 zeigt einen Schnitt durch ein Bad, in welchem auf den sich drehenden Dorn $M$ ein radförmiger Glätter einwirkt. $A$ ist der Arm, der durch eine Schraubenspindel veranlaßt wird, sich parallel zu der Achse des Dornes hin und her zu bewegen. In starrer Verbindung mit diesem Arm wird auch das Glättwerkzeug auf der Oberfläche des Metallüberzuges hin und her bewegt. An irgendeiner Stelle des in diesem Arm vorhandenen Schlitzes kann mittels Klemmschrauben ein zweiter Arm $B$ und eine Stange $R$ festgestellt werden, die in einer mit dem Arm $B$ drehbar verbundenen Nabe $S$ verschiebbar ist. Die Stange $R$ ist an ihrem unteren Ende gabelförmig ausgebildet, als Führung für das Achatrad $W$, das mit einer Kante auf dem Umfang des Dornes läuft. Mittels eines Gummibandes $C$, das um die Stange $R$ herumgeschlungen ist und in die eine oder andere einer Reihe von Zahnlücken des Armes $B$ eingreift, wird ein Anpressen des Rades $W$ an den Umfang des Dornes bewirkt. Da dieser Arm $B$ sich längs des Kernes hin und her bewegt, rollt das Rad $W$ an dem Dorn entlang und bietet dem Glättvorgang immer neue Stellen seiner Kante.

Ist einmal die eine der Kanten abgenutzt, so kann man das Rad um die Achse der Stange $R$ drehen, um die andere Kante in die Arbeitsstellung zu bringen. Um

die Drehung des glättenden Rades *W* entweder genau gleich seiner rollenden Bewegung oder schneller oder langsamer als diese mit Sicherheit zu bewirken, wird auf der Achse des glättenden Rades *W* eine Schnurscheibe angeordnet, um die ein Draht oder eine Schnur läuft. Letztere erstreckt sich über die ganze Länge des Bades und wird durch ein Gewicht gespannt. Die Schnurscheibe verschiebt sich gegen den Draht oder die Schnur und wird dabei gezwungen, sich zu drehen.

Dichte Rohre erzeugt auf elektrolytischem Wege auch die Société des Cuivres de France[1]).

Die Glättung und Verdichtung erfolgt bei diesem Verfahren dadurch, daß anstatt des Achatglätters des Elmore-Prozesses der Druck zweier Walzen aufeinander ausgenutzt wird.

Der hierzu verwendete Apparat ist aus Abb. 724 bis Abb. 726 ersichtlich.

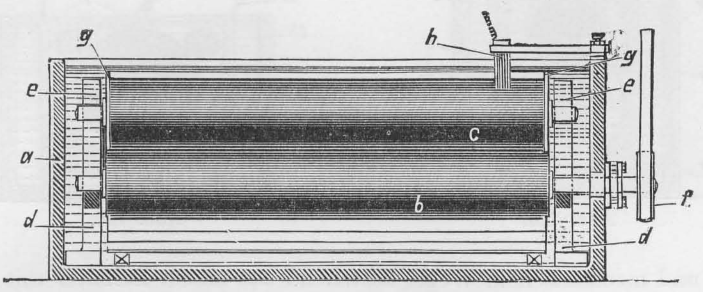



Abb. 724.

Der Behälter *a* für das elektrolytische Bad nimmt die walzenförmig ausgebildeten Kathoden *b* und *c* auf, welche in beliebiger Anzahl in einem Trog enthalten sein können. Die untere Walze *b* ist mit ihrem Zapfen in isolierenden Böcken *d* gelagert, welche mit Gleitführungen *e* für die Zapfen der oberen Walze *c* versehen sind. Die untere Walze wird durch die Riemenscheibe *f* angetrieben und überträgt ihre Drehung auf die obere Walze *c*, welche aus dem Grunde verschiebbar angeordnet ist, damit sie entsprechend der Dickenzunahme des Niederschlages ihre Lage ändern kann. Der Druck der beiden Walzen aufeinander wird entweder durch ihr eigenes Gewicht oder durch Federn und dergleichen bewerkstelligt.

Anfänglich dürfen sich die Walzen nicht berühren, weil sonst der Graphitüberzug beschädigt werden könnte. Um trotzdem von Anfang an einen Kontakt zwischen den Walzen zu ermöglichen, sind an den Enden derselben Kupferscheiben angebracht, die einen etwas größeren Durchmesser als die Walzen haben, so daß die Berührung außerhalb des Walzendurchmessers stattfindet und die Walzen unbeschädigt bleiben. Hat sich einmal eine gewisse Niederschlagsschicht gebildet, dann zieht man die Kupferringe ab und läßt die Walzen miteinander in Berührung treten. Die Stromzuführung erfolgt durch eine auf der Walze *c* schleifende Bürste *h*. Natürlich kann man die Walzen, anstatt wie in Abb. 725 gezeichnet, auch nebeneinander in beliebiger Anzahl anordnen (Abb. 726).

Die Profilierung der Anoden *k*, *l* sowie deren Material wird nach der Kathodenform bzw. nach dem niederzuschlagenden Material gewählt. Der bei *m* und *n* eintretende Strom schlägt das Kupfer an den Walzen *b* und *c* gleichmäßig nieder und kann in geeigneter Weise abgehoben werden, sobald die verlangte Dicke erreicht ist.

Bei der Herstellung größerer Rohre nach diesem Verfahren kann man, um zu große Dimensionen des Gefäßes zu vermeiden, zwei oder mehrere kleinere Walzen *cc*

[1]) DRP. 81648 vom 7. 4. 1894.

anwenden und diese in der in Abb. 726 dargestellten Weise den großen Walzen, die sie zu reiben haben, gegenüberstellen. Der Strom wird der einen Walze *b* durch die Bürste *h* zugeführt und geht auf die Walzen $c^1$ $c^2$ über. Man kann auf diese Weise gleichzeitig Rohre von großem und kleinem Durchmesser in einem Gefäß erzeugen.

Auch das Patent von A. S. Elmore[1]) befaßt sich mit der Einrichtung zur Erzeugung elektrolytischer Metallrohre und zur mechanischen Bearbeitung derselben.

Der erste Teil dieser Erfindung besteht in der Einrichtung zur Herstellung von Metallrohren oder sonstigen Metallgegenständen auf gleichzeitig elektro-

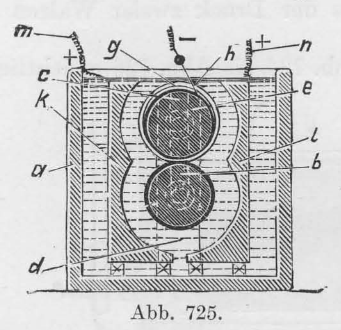


Abb. 725.

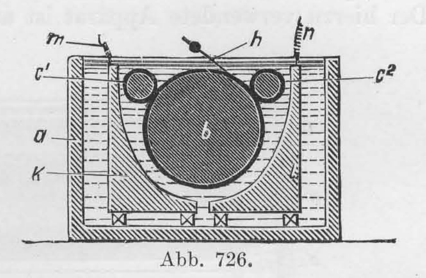


Abb. 726.

lytischem und mechanischem Wege, bestehend aus einem Behälter mit darin rotierendem Kern, auf welchem die elektrolytisch niedergeschlagenen Metalle während ihrer Bildung und ihrer feinsten Schichtung kontinuierlich gewalzt, oder gewalzt und geglättet oder gehämmert, oder gleichzeitig gehämmert und geglättet werden, um dadurch dem Metall das charakteristische kristallinische Gefüge zu nehmen und seine Dichte und Festigkeit zu erhöhen.

Der zweite Teil der Erfindung besteht in einem verbesserten Werkzeug zum Glätten und Polieren der Metallniederschläge während ihrer Bildung.

Fr. Darmstädter[2]) wollte die Achate des Elmore-Verfahrens dadurch ausschalten, daß er eine Aufschwemmung von Infusorienerde oder einem ähnlichen im Bade unlöslichen Festkörper durch intensive Badbewegung auf den Niederschlag wirken ließ. Unstreitbar ist eine gewisse Wirkung zu konstatieren, wenn auch die Güte der Niederschläge an die nach dem Elmore-Verfahren hergestellten nicht heranreicht. Während aber das Elmore-Verfahren nur für Rotationskörper, wie Rohre, Walzen usw., in Betracht kommt, kann das Verfahren Darmstädters auf alle Formen, ob sie rotieren oder ruhig im Bade hängen, angewendet werden. Bei profilierten Rotationskörpern ist die Steuerung der Glättvorrichtung sehr erschwert, und um auch hierfür die Vorteile der Glättung durch Druckäußerungen benutzen zu können, hat Verfasser den Vorschlag gemacht, die rotierenden Kathoden ganz mit Kugeln aus Achat, Quarz, Glas und dergleichen zu umgeben, und, was an Druck diesen Glättkugeln fehlt, durch Steigerung der Rotation zu ersetzen. Abb. 727 erläutert diese Methode in einfacher Weise. Es kommt hierbei also nur eine relative Bewegung zwischen der Kathode und den sie berührenden Glättkugeln in Betracht. Unter diesen Umständen kann man die Form auch nur in ihrer unteren Hälfte in die Glättkugeln tauchen, wie Abb. 728 zeigt, wo eine horizontal gelagerte Walze auf ihrer welligen Oberfläche einen glatten Niederschlag erhalten soll.

---

[1]) Schwz. P. 1347 v. 10. 8. 1889

[2]) DRP. 125404 vom 2. 8. 1899; DRP. 175470 vom 5. 7. 1904.

Die bisher geschilderten Verfahren bedienen sich zur Erzielung glatter Oberflächen auf den erzeugten Kupferrohren eines zusätzlichen Glätt- oder Schleifprozesses, während DUMOULIN die lästige Knospenbildung, wie sie bei dicken Niederschlägen auftritt, durch Einwirkung geeigneter Stoffe zu verhindern sucht. Es wird dieses in dem DUMOULIN-Prozeß in der Weise erreicht, daß mit dem Kathodenzylinder ein mit isolierenden oder zumindest anhaftenden Massen getränkter Körper in Berührung gehalten wird, der die Isolations- oder Zwischenlagsmasse leicht abgeben kann. Die Bedeckung mit dem Isolationsmaterial hört dann auf, sobald entweder infolge deren Wirkung oder durch die an dieser Stelle verzögerte Elektrolyse die benachbarten Stellen angewachsen sind, wobei die isolierenden Stoffe durch die Abnehmer abgewischt und entfernt werden. Die Benetzung der Vorsprünge kann man durch die Abnehmer regeln, indem man deren Druck reguliert oder die Menge des Materials regelt, das man auf den Zylinder bzw. dessen Vorsprünge aufträgt.

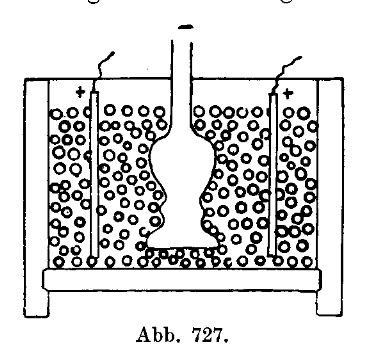


Abb. 727.

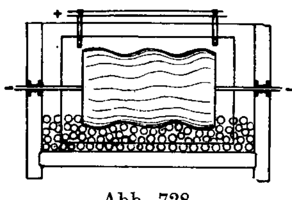


Abb. 728.

Daß trotz der vielen Unterbrechungen, die im Prozeß wohl auftreten müssen, dennoch ein zähes Kupfer erhalten wird, läßt sich nach DUMOULIN dadurch erklären, daß die die Elektrolyse verzögernden Substanzen gewissermaßen die Moleküle filtrieren und diese in äußerst feiner Verteilung zur Ablagerung bringen. Als Benetzungsmaterial eignen sich am besten fetthaltige Substanzen oder Körper, welche solche natürlich enthalten oder beigemengt erhielten. Es mögen hier die tierischen Membranen und ihre Extrakte (Albumin, Fibrin usw.), die Häute, Muskeln, Eingeweide und dergleichen erwähnt werden. Allgemein läßt sich jede Masse anwenden, die mit einem fettigen, öligen, kurzum isolierenden Körper getränkt ist. Hauptsache bleibt immer, daß der Körper geschmeidig ist und an dem Abnehmer nicht zerfällt.

Das Verfahren von E. DUMOULIN[1]) wird durch folgenden Patentanspruch gekennzeichnet:

„Verfahren zur Herstellung gleichmäßiger elektrolytischer Metallniederschläge, dadurch gekennzeichnet, daß isolierende Stoffe während der Fällung derart auf die Kathode aufgebracht werden, daß nur die hervortretenden Teile des Niederschlages einen Überzug von dem isolierenden Stoff erhalten, was seitens dieser hervortretenden Teile ähnlich wie die Aufnahme der Druckfarbe durch die Drucklettern geschehen kann, wobei alsdann diese isolierende Masse in dem Bade oxydiert bzw. durch die Vorrichtungen zum Abgeben der isolierenden Stoffe selbst entfernt werden kann, sobald die hervortretenden Teile verschwunden und mit der Gesamtoberfläche der Kathode gleich geworden sind und demgemäß nicht mehr bei dem Vorbeiführen der isolierenden bzw. die Elektrolyse verzögernden Stoffe durch letztere isoliert werden können."

Der DUMOULIN-Prozeß wurde in den BRUNOY-Werken bei Paris und von der Electrical Copper Company in Widnes in großem Maßstabe ausgeführt.

[1]) DRP. 84834 vom 9. 4. 1895.

Eine neuartige Methode, Rotationskörper der verschiedensten Formen rationell herzustellen, wurde I. KLEIN[1]) patentiert. KLEIN verdichtet ebenfalls das Metall, während es sich abscheidet, und zwar in der Art, daß die sich drehende Kathode auf einer ihr entsprechend geformten, geraden oder gekrümmten Unterlage gewalzt wird.

Nach diesem Verfahren können bei Benutzung geeigneter Formkathoden Rohre von verschiedenstem Querschnitt erzeugt werden, wobei schnellaufende Rotationskathoden und Glättungs- bzw. Walkeinrichtungen, wie auch bei anderen bereits geschilderten Verfahren üblich, zusätzlich benutzt werden können. Der besondere Vorteil des KLEINschen Verfahrens liegt in dem geringen Raumbedarf der Anlage, der Ersparnis an Elektrolyt und der Möglichkeit, jede beliebige Rotationsform herstellen zu können.

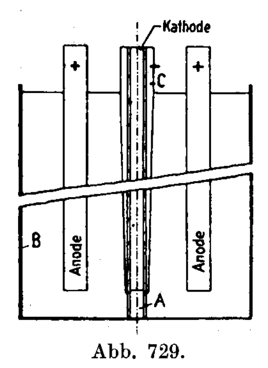


Abb. 729.

Nach den Angaben von J. BILLITER[2]) sollen sich die bei den früher beschriebenen Verfahren auftretenden Schwierigkeiten, die sich besonders bei der Herstellung von Rohren geringen Durchmessers bemerkbar machen, bei Benutzung seines Verfahrens vermeiden lassen. Er beschreibt zwei Methoden zur elektrolytischen Herstellung von Kupfer- oder Eisenrohren. Bei der ersten Methode wird das Metall auf einen kurzen, leicht konischen Dorn von Chrom- oder Siliciumeisen (Thermisilid), auf dem der galvanische Niederschlag nicht haftet, erzeugt und in regelmäßigen Zeitabschnitten das Rohr leicht vorwärts über den Mantel geschoben, wobei immer ein kurzes Stück des Kernes wieder freigelegt wird. Hierauf bildet sich ein neuer Niederschlag ebenso wie auch auf dem von dem Kern abgetrennten Rohrstück. Auf diese Weise lassen sich im Innern völlig glatte Rohre herstellen, während sich auf der Außenseite infolge des meist nicht immer gleichmäßig vorrückenden Rohres leicht Markierungen bemerkbar machen, die allerdings in bekannter Weise durch mechanische Glättung beseitigt werden können.

Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in dem Wegfall einer Trennungsschicht; der Nachteil in der verhältnismäßig geringen Produktionsgeschwindigkeit, die sich auf stündlich 2–8 cm beläuft. Die Arbeitsweise dieses Verfahrens ergibt sich aus der Abb. 729.

Darin ist $A$ der Kern, der auf dem Boden des elektrolytischen Bades $B$ steht und als Kathode dient. Zu Beginn des Arbeitens wird ein Stück Metallrohr $C$, dessen Innendurchmesser dem Außendurchmesser des Rohres $A$ entspricht und so lang ist, daß es noch aus dem Bad herausragt, so auf den Kern $A$ geschoben, daß es nur einen kleinen Teil der Mantelfläche abdeckt. Nach dem Stromdurchgang schlägt sich, sowohl auf dem Kern wie auf dem darübergezogenen Rohr, das Metall nieder und, sobald der Niederschlag eine gewisse Stärke erreicht hat, wird das Rohr $C$ und mit ihm das auf dem Mantel des Kernes $A$ gebildete dünne Metallrohr ein Stück emporgezogen, so daß etwa ein gleich großer Teil der Mantelfläche von $A$, wie vorher, wieder unbedeckt ist. Auf diese Weise entsteht bei ruckweiser Aufwärtsbewegung das Metallrohr.

Wegen der bereits erwähnten geringen Produktionsgeschwindigkeit dieses Verfahrens hat BILLITER gemeinsam mit SOMMER ein zweites Verfahren ausgearbeitet, dessen Arbeitsweise die Abb. 730 und 731 erläutern:

---

[1]) DRP. 79764 vom 31. 3. 1892.

[2]) Trans. Amer. electrochem. Soc. 57 (1930) S. 131/8; U: Oberflächentechn. 9 (1932) S. 1/2.

Als Kathode dient ein hohles Rohr $A$ und besteht aus einem niedrig schmelzenden, nichtleitenden Stoff, der mit einer leitenden Schicht, z. B. Graphit, versehen ist. Das Rohr $A$ wird unter langsamer Drehung durch das Bad geführt, die

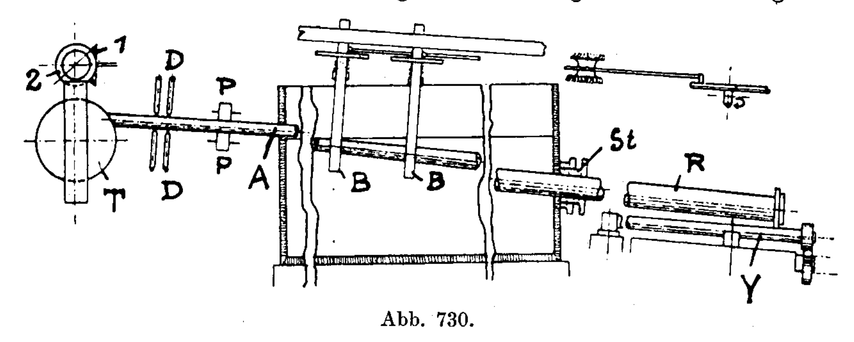



Abb. 730.

Rolle $T$, von der sich das Kernrohr $A$, z. B. graphitiertes Bleirohr, abwickelt, wird elektromotorisch oder mechanisch mit der gleichen Tourenzahl gedreht wie der Bewegungsmechanismus $Y$. Das von der Rolle $T$ ablaufende Bleirohr wird durch eine Richtvorrichtung $DD$ geführt, die es rundet und glättet, dann wird seine Oberfläche auf elektrolytischem Wege gereinigt und schließlich durch die Vorrichtung $PP$ poliert. Das Rohr wandert dann mit geringer Neigung durch die Zelle. Da die Entfernung zwischen der Eintritts- und Austrittsstelle so groß ist, daß das Rohr sich durchbiegen würde, werden in bestimmten Abständen Haltevorrichtungen $BB$ erforderlich, die zweckmäßig sogleich mit einem Steinpoliermechanismus kombiniert werden, so daß das Elektrolytrohr, wenn es die Stopfbüchse $St$ verläßt, völlig glatt ist.

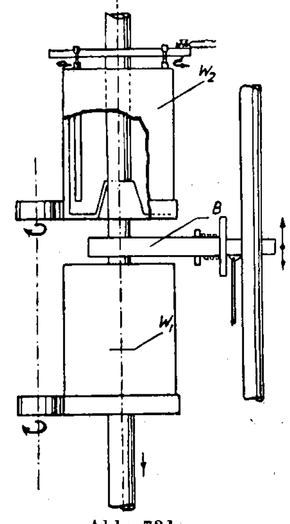



Abb. 731.

Soll die Rohrerzeugung mit dem Raffinationsprozeß unmittelbar verbunden werden, so ist dafür die in der Abb. 731 angegebene vertikale Anordnung vorzuziehen.

Bei dieser passiert das Kernrohr mehrere übereinander angeordnete Zellen $W_1 W_2$ usw. nach oben oder nach unten. Zwischen je zwei Zellen ist eine Poliervorrichtung $B$ angeordnet. Bei dieser Anordnung ist es zweckmäßiger, die Anoden und den Polierstein rotieren zu lassen als das Kernrohr.

J. Billiter[1]) bringt ein weiteres Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Metallniederschlägen in Form von Rohren oder rohrförmigen Schichten, mit denen es insbesondere möglich sein soll, hochwertige Leitungsdrähte für freitragende Hochspannungsleitungen mit großen Spannweiten herzustellen, die auf einer die mechanische Belastung aufnehmenden Stahlseele den leitenden Kupfermantel tragen. Wir entnehmen aus der Patentschrift die nachstehende Beschreibung und verweisen gleichzeitig auf die Abb. 732 hierzu.

Fig. 1 ist ein Längsschnitt durch eine Vorrichtung zum Ummanteln eines endlosen Drahtes mit einem anderen Metall. Fig. 2 ist ein Querschnitt durch die elektrolytische Zelle nach Fig. 1. Fig. 3 und 4 ist ein Längsschnitt bzw. ein Querschnitt durch eine Vorrichtung, durch die ein

[1]) DRP. 595659 vom 12. 12. 1930.

Draht, Stab oder Rohr in seiner Achsenrichtung fortbewegt und gleichzeitig um diese Achse gedreht werden kann, ohne auf eine Rolle aufgewickelt zu werden. Fig. 5 zeigt, teilweise im Schnitt, eine Verbindungsstelle zweier rohrförmiger Kathodenkerne, Fig. 6 einen Schnitt durch eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung des Kerndrahtes aus geschmolzenem Metall, Fig. 7 eine Ansicht, teilweise im Schnitt, zweier übereinander stehender rotierender Zellen mit senkrecht hindurchgeführter Kathode, Fig. 8 einen axialen Schnitt durch eine Stopfbüchse für die Vorrichtung nach Fig. 7. In Fig. 1 ist ein Trog, in dem der Elektrolyt 2 in ständiger Zirkulation gehalten wird. Auf dem Boden und an den Seitenwänden des Troges 1 sind die

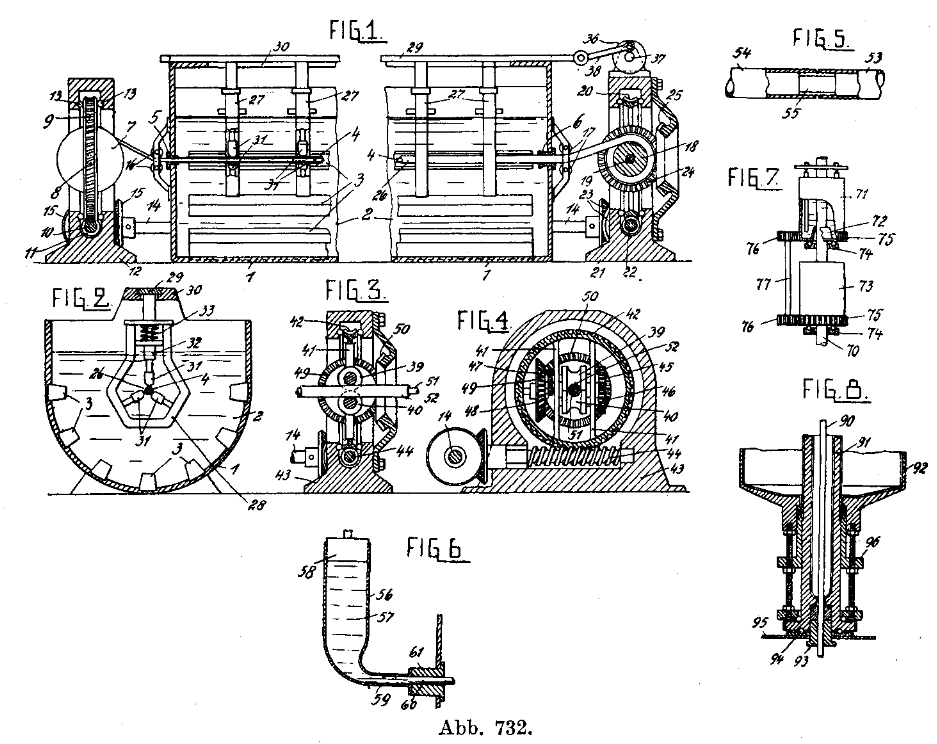



Abb. 732.

Anoden 3 angeordnet. Stopfbüchsen 5 und 6 dienen zur Hindurchführung des Kathodendrahtes. Will man die Stopfbüchse am Trogende in Fortfall bringen, so führt man die Kathode in ansteigender Bahn durch den Elektrolyten, so daß sie über dem Elektrolytspiegel bzw. dem Trogrand austritt. Der Draht wird vor seinem Eintritt in die Zelle von einer Spule 7 abgewickelt, die um ihre Achse drehbar in dem Schneckenkranz 9 gelagert ist, der durch eine Schnecke 10 gedreht wird. Kugellager 13 zwischen dem Ständer 12 und dem Schneckenkranz 9 vermindern die Reibung. Die Schnecke 10, die in waagerechten Lagern 11 des Gehäuses 12 ruht, erhält ihren Antrieb über ein Kegelgetriebe 15 von einer Welle 14. Führungsrollen 16 vor der Stopfbüchse 5 bewirken, daß der Kerndraht 4 (die Kathode) zentrisch in bezug auf den Schneckenkranz 9 in die Zelle eintritt. Ähnliche Führungsrollen 17 sind am anderen Ende der Zelle angeordnet. Der Draht 4, auf dem sich während des Durchganges durch die Zelle der Metallmantel niedergeschlagen hat, wird unter Spannung auf eine Spule 18 aufgewickelt, deren Achse in dem Schneckenkranz 20 gelagert ist. Auch dieser Schneckenkranz ist in dem Gehäuse 21 drehbar gelagert und erhält seinen Antrieb von einer Schnecke 22, die von der Welle 14 und dem Kegelgetriebe 23 gedreht wird. Die Umdrehungen der Schneckenkränze 9 und 20 verlaufen also genau synchron. Auf der Spule 18 ist eine Kegelradscheibe 24 befestigt, die mit einem Kegelradring 25 des Gehäuses 21 in Eingriff steht. Durch die Drehung der Welle 14, die durch Elektromotor oder Transmission angetrieben werden kann, wird eine synchrone Drehung der Schnecken 10 und 22 und damit der Schneckenkränze 9 und 20 sowie der Spulen 7 und 18 bewirkt. Auf diese

Weise wird der Kathode 4 auf ihrem Wege durch die Zelle 1 eine konstante Drehung um ihre Achse erteilt.

Da die Spule 18 mit der Kegelradscheibe 24 verbunden ist, die mit dem Kegelradring 25 in Eingriff steht, wird sie auch um ihre Achse 19 gedreht, weil sich die Kegelradscheibe 24 während der Drehung des Schneckenkranzes 20 an dem feststehenden Kegelradring 25 abwälzt. Die Spule 18 übt dadurch auf den Draht 4 einen konstanten Zug aus. Zwischen der Spule 18 und dem Kegelradring 25 können Zwischengelege eingeschaltet werden, wenn der Kathode 4 eine langsamere oder schnellere Bewegung durch die Zelle erteilt werden soll.

Eine besonders wertvolle Anwendung der elektrolytischen Herstellung von nahtlosen Kupferwalzen hat sich in der graphischen Branche für die Zwecke des Tiefdruckes, wie auch des Kattundruckes, ergeben, ein Gebiet, dessen technische Vervollkommnung und die dadurch ermöglichte Einführung in fast allen größeren Druckereibetrieben ein besonderes Verdienst der Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig, ist. Das folgende Kapitel ist diesem interessanten Anwendungsgebiet der galvanoplastischen Methoden in der Praxis gewidmet.

## 35. Herstellung von nahtlosen Walzen für graphische Zwecke und für den Textildruck.

**a) Walzen für Tiefdruck.** Der Kupfertiefdruck hat sich in den letzten 20 Jahren besonders stark entwickelt. Drei maßgebliche Faktoren waren hierfür mitbestimmend, erstens die Verfeinerung der Tiefdruckmaschinen, zweitens die Verbesserung der Farben und drittens die wesentlich schnellere und sichere Verkupferung der Zylinder.

Die Erzeugung des Kupferzylinders erfolgt nach dem galvanoplastischen Verfahren, doch hat sich dieses im Laufe der Jahrzehnte nach den Spezialwünschen und Erfordernissen der graphischen Branche verfeinert. In den Entwicklungsjahren des Tiefdruckes wurden Bronze- oder Stahlrohre, wobei letztere erst cyanidisch vorverkupfert wurden, mit einer 2–3 mm starken Kupferschicht versehen. Diese Schicht mußte sehr gleichmäßig und feinkörnig niedergeschlagen werden, da die Oberfläche durch Bearbeitung mit entsprechend ausgebildeten Schleif- und Poliermaschinen so glatt und rißfrei sein mußte, daß die photomechanisch aufgebrachte Ätzung ohne Tonbildung gedruckt werden konnte.

Nach dem Ausdrucken des Zylinders wurde die Oberfläche abgeschliffen und nachpoliert, wofür etwa 5–6 Arbeitsstunden nötig waren. Erst dann war der Zylinder für eine neue Ätzung wieder bereit. Es konnten auf diese Weise etwa 20 Ätzungen nacheinander hergestellt werden, bis der Umfang des Zylinders zu klein wurde und der Zylinder wieder um etwa 3 mm aufgekupfert werden mußte.

Anlagen zur Verkupferung mit ganz eintauchenden Zylindern (Abbildungen 733, 734). Die galvanischen Bäder wurden im Anfang nach dem bekannten Elmore-Verfahren gebaut, wobei die Zylinder jedoch ganz in die Flüssigkeit eintauchten und durch hin und her gehende Achatsteine verdichtet wurden. Nebenbei wurde noch durch Zirkulation des Elektrolyten für gute Badmischung gesorgt.

Verkupferungsanlagen mit $^1/_3$ eintauchenden Walzen. Durch die Einführung des Mehrfarbentiefdruckes und die Verwendung von Walzen mit fest eingepreßtem Zapfen bei einer Ballenlänge bis zu 2 m waren die alten Aufkupferungseinrichtungen nicht mehr den Ansprüchen gewachsen. In ihrer Fortentwicklung gelangte man zu Walzenaufkupferungsanlagen, bei denen die Walzen nur zu etwa $^1/_3$ ihres Durchmessers in das Bad tauchten, wie Abb. 735 zeigt.

Die wesentlichsten Merkmale und Vorzüge dieser Ausführung sind:

1. Lagerung der Achsen außerhalb des Elektrolyten, deshalb kein Zerstören derselben,

2. schnelle Rotation der Zylinder im Elektrolyten, deshalb guter Schichtenaustausch und glatte Oberfläche durch Reibung des Niederschlages im Elektrolyten,

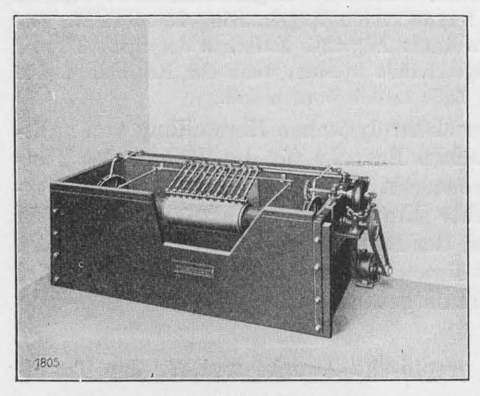



Abb. 733. Abb. 734.

3. Verdichtung des niedergeschlagenen Kupfers durch einen Achat nach patentiertem Verfahren innerhalb des Elektrolyten, wodurch keinerlei Schmutzteile einwachsen können [1]),
4. gute Stromabnahme durch Kupferkohlebürsten außerhalb der Badflüssigkeit,
5. große Anodenoberfläche durch Spezialanodenarmatur, welche sich den einzelnen Walzenumfängen anpassen kann,
6. Verwendung von gummierten Wannen oder von Wannen aus Preßstoff

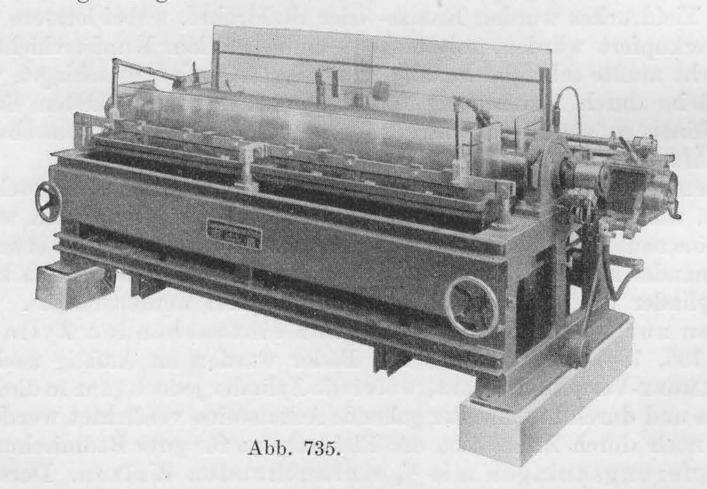


Abb. 735.

LPW-Ballard-Verfahren. Erst durch die Einführung des LPW-Ballard-Verfahrens [2]) [3]), welches in Zusammenarbeit der Standard Process Corporation, Chicago, und den Langbein-Pfanhauser Werken A.-G., Leipzig, entwickelt und durch zahlreiche Patente im In- und Ausland geschützt wurde, erhielt die

[1]) H. Pfanhauser, Wien: DRP. 508157 vom 3. 1. 1928.
[2]) E. Ballard, Eureka, USA.: DRP. 464217 vom 6. 3. 1927.
[3]) Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig: DRP. 455028 vom 22. 9. 1926 und Zusatzpatent 545503; DRP. 574902 vom 26. 4. 1931 und Zusatzpatent 579064.

graphische Industrie für den Tiefdruck ein Verfahren, dessen wesentlichste Merkmale die folgenden sind:

1. immer gleichbleibender Zylinderumfang,
2. vollständige Rückgewinnung der aufgebrachten Kupferschicht,
3. Wegfall und Ersparnis der nach jeder Ätzung sich wiederholenden Schleifarbeit,
4. Wiederätzfertigwerden der Zylinder nach dem Ausdrucken in etwa $2^1/_2$ Stunden,
5. Wegfall der Nachtarbeit für die Aufkupferung,
6. Wegfall der Schleifkratzer,
7. Wesentliche Verringerung des Zylinderbestandes infolge besserer Ausnutzung derselben.

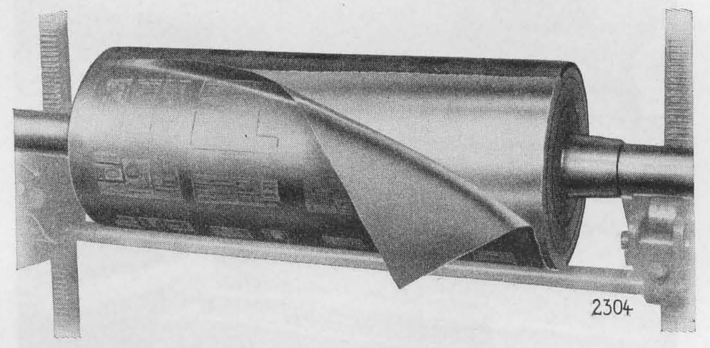



Abb. 736.

Die Zylinder oder Walzen werden bei dem LPW-Ballard-Verfahren einmalig auf denjenigen Umfang aufgekupfert, welcher die beste Abwicklung in der Druckmaschine ergibt. Sie erhielten früher als bleibende Unterlage und als Trennschicht für die abreißbaren Kupferhäute einen Nickelüberzug, der aber durch die weitere Entwicklung des Verfahrens in Fortfall gekommen ist. Die fertig geschliffene und polierte Grundkupferschicht wird jetzt mit einer Trennlösung behandelt, welche eine feste Verankerung des Kupfers mit der Grundkupferschicht verhindert und ein genügend leichtes Abziehen der Kupferhaut ermöglicht.

Die für eine Ätztiefe ausreichende Kupferschicht wird nun in einer Stärke von 0,1–0,12 mm aufgetragen und kommt hierbei so glatt aus dem galvanischen Bade, daß das übliche teure Schleifen wegfällt. Es genügt eine kurze Behandlung in der Poliermaschine, um den Zylinder ätzfertig zu machen.

Durch die Verwendung solcher dünnen Kupferschichten wird eine Verkürzung der Niederschlagszeit erzielt, weil die unangenehme Knospenbildung und das Rauhwerden des Niederschlages als Begleiterscheinung höherer Stromdichten erst bei größerer Schichtstärke einsetzt.

Abb. 737 zeigt eine vollständige Verkupferungsanlage für Walzen und Zylinder nach dem LPW-Ballard-Verfahren.

Verkupferungsdauer. Zur Berechnung der Aufkupferungszeit diene folgende Regel, unter Zugrundelegung des Äquivalentgewichtes des Kupfers von 1,186 g und seines spezifischen Gewichtes von 8,9.

| Stromdichte $A/dm^2$ | Niederschlagsstärke mm | Verkupferungsdauer h |
|---|---|---|
| 1 | 1 | 75 |
| 5 | 1 | 15 |
| 5 | 0,1 | 1,5 |

Da bei den schnellarbeitenden Kupferbädern für $^1/_3$ eintauchende Walzen bei entsprechend großer Anodenfläche mit etwa 7 A/dm² gearbeitet werden kann, wird auf einem Zylinder von 100 dm² Oberfläche eine Kupferhaut von 0,1 mm in $\frac{75 \times 0{,}1}{7} = 1{,}07$ Stunden fertiggestellt.

Die Badspannung beträgt bei einer Stromdichte von 7 A/dm² 6–8 V. Legt man die $^1/_3$ eintauchende Oberfläche der Walze zugrunde, so bedeutet dieses, daß man mit etwa 21 A/dm², berechnet auf die Gesamtoberfläche der Walze, arbeitet.

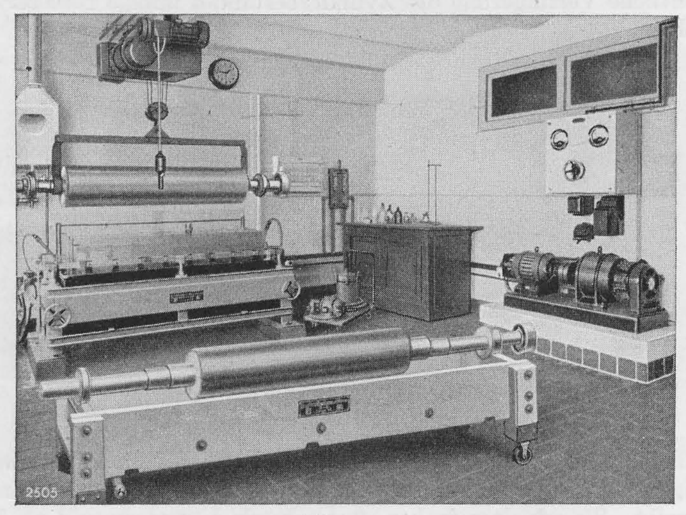



Abb. 737.

Sobald der Zylinder ausgedruckt ist, wird die Kupferhaut von der Unterlage mechanisch abgezogen, und der Zylinder ist für eine neue Verkupferung bereit (Abb. 736).

Das LPW-Rollenglättungsverfahren. Die Entwicklung blieb auf dem bisher Erreichten nicht stehen, sondern war immer wieder dahin gerichtet, den nachträglichen Polierprozeß möglichst vollständig zu beseitigen, da durch diesen leicht Schmirgelteilchen in die immerhin weiche Kupferhaut eingedrückt werden, die das Rakelmesser verletzen. Durch das hierdurch notwendig werdende Auswechseln des Rakelmessers und den damit verbundenen Stillstand der Maschine wird aber die Druckzeit bedeutend verlängert.

Nach vielen Versuchen gelang es[1]), ein Verfahren zu entwickeln, bei dem das Polieren der Kupferoberfläche während der Verkupferung geschieht.

Der Erfolg ist außerordentlich groß, wie dies deutlich aus Abb. 738 und 739 zu erkennen ist.

Außer dem Wegfall des Polierens und der Ersparnis an Zeit, Arbeitslohn, Stromkosten und Material zeigt der Kupferniederschlag infolge des hohen Druckes der Rollenglättung eine bis heute noch von keiner Seite erreichte Glätte, Duktilität und Strukturdichte. Der Niederschlag besitzt erhöhte Widerstandsfestigkeit gegen Abnutzung durch Rakel und Papier. Die Einrichtung ist hierbei derart ausgebildet, daß sie auch an jede vorhandene Verkupferungsanlage angebaut werden kann.

---

[1]) Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig: DRP. 672326 vom 2. 8. 1936 und Auslandspatente.

Badflüssigkeit. Um in allen Fällen einen einwandfreien Kupferniederschlag zu erzielen, muß beim Ansetzen der Badflüssigkeit äußerst gewissenhaft gearbeitet werden. Als Badbehälter dient eine gummierte Eisenwanne, die den Vorteil hat, gegen die Badflüssigkeit vollständig unempfindlich zu sein. Vor Gebrauch muß sie erst gründlich mit verdünnter Schwefelsäure und anschließend mit Soda ausgewaschen werden.

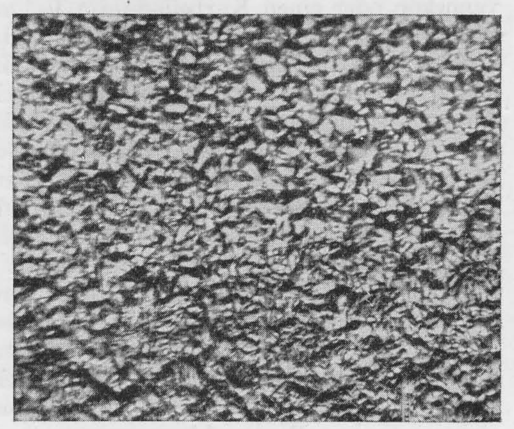


Abb. 738. Kupferniederschlag ohne LPW-Rollenglättung. 370 ×.

Das erforderliche Kupfervitriol wird in heißem, destilliertem Wasser gelöst und durch ein vorher ausgekochtes Filtertuch in die gereinigte Badwanne gebracht.

Als Filter dient entweder ein auf einen Holzrahmen aufgespanntes und ausgekochtes Nesseltuch, oder die Flüssigkeit wird mittels eines fahrbaren Filter- und Pumpenaggregates[1]) in die Badwanne befördert.

Das Kupferbad zur Erzeugung von Kupferniederschlägen enthält

| | |
|---|---|
| Kupfervitriol, eisenfrei . . . . | 220 g/l |
| Schwefelsäure, 66° Bé . . . . | 20 g/l. |

Diese Zusammensetzung des Kupferbades soll möglichst konstant erhalten bleiben, kleine Schwankungen nach oben oder unten sind jedoch zulässig.

Die Badflüssigkeit muß laufend auf ihren Säuregehalt kontrolliert werden. Es ist weiterhin unbedingt dafür zu sorgen, daß Fett- oder Ölteilchen nicht auf die Badoberfläche gelangen, da sie durch die warme Badflüssigkeit zersetzt werden und dann einen rauhen, grießigen, porösen und spröden Niederschlag erzeugen.

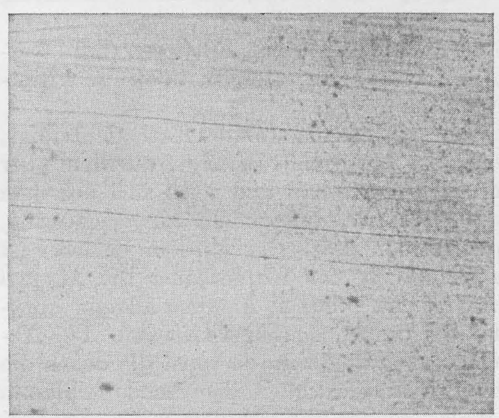


Abb. 739. Kupferniederschlag mit LPW-Rollenglättung. 370 ×

Eine Korrektur der Badflüssigkeit soll täglich bei Benutzung der Anlage vorgenommen werden, da sich bei Anwendung der hohen Stromdichten leicht eine Verringerung des Schwefelsäuregehaltes und eine allmähliche Anreicherung an Kupfervitriol einstellt. Bei genauer Beobachtung des Bades findet der Bedienungsmann nach kurzer Zeit, wieviel Schwefelsäure dem Bad täglich zuzufügen ist. Die dauernde Aufrechterhaltung der ursprünglichen Badzusammensetzung hat den Vorteil, daß eine Veränderung in der Abscheidungsform des Kupfers nicht eintritt. Eine wesentliche Änderung in der Zusammensetzung der Badflüssigkeit würde sich sofort in der Struktur der Kupferhaut bemerkbar machen.

---

[1]) Siehe S. 181.

Hat die Oberfläche ein stark kristallinisches Aussehen, so deutet dieses darauf hin, daß entweder eine Kurzschlußbildung vorhanden oder eine Verunreinigung der Badflüssigkeit eingetreten ist. Die Verkupferungsanlage ist deshalb stets peinlichst sauber zu halten. Es ist darauf zu achten, daß die Lagerung der Walzen und der Anodenbügel schlußfrei ist. Der Schluß selbst kann leicht durch ein Galvanoskop oder einen Kurbelinduktor festgestellt werden. Ist hierin nicht die Ursache der Störung gegeben, so kann nur durch Öl oder Fett eine schädliche Veränderung der Badlösung eingetreten sein. In diesem Falle wird dieselbe am zweckmäßigsten erneuert. Stehen größere Abkochbehälter zur Verfügung, so kann nach Abstumpfen der freien Schwefelsäure mit kalzinierter Soda die Badflüssigkeit aufgekocht werden, wobei die tiefblaue Farbe der Lösung ins Gelbliche umschlägt. Ist noch zu viel freie Schwefelsäure vorhanden, so tritt diese Färbung nicht ein.

Nach dem Aufkochen läßt man das Bad über Nacht absetzen und hebert dann diese jetzt wieder tiefblaue Lösung vorsichtig ab, so daß die am Boden befindliche Ablagerung nicht aufgerührt wird. Es ist selbstverständlich, daß die Flüssigkeit über ein aufgelegtes Filtertuch geführt wird. Nach dem Ansäuern des Bades auf den vorgeschriebenen Säuregehalt ergibt es wieder einwandfreie Resultate.

Härtung des Kupfers. Um das Kupfer widerstandsfähiger gegen die Beanspruchung von Rakel und Papier zu machen, ist es möglich, durch Zufügung von gewissen Chemikalien eine Härtung des niedergeschlagenen Kupfers während des elektrolytischen Niederschlagsprozesses zu erreichen. Die für diesen Zweck erforderliche „Härtezusatzlösung“ auf organischer Basis braucht nur in das normale Kupferbad gegossen zu werden. Hierbei ist es ratsam, die Härtezusatzlösung auch über ein Filtertuch laufen zu lassen. Dieser Zusatz muß bei Herstellung von 20 Zylindern pro Woche in etwa $^1/_4$jährigen Zeitabständen immer wieder erneuert werden, da er sich bei der dauernden Verkupferung allmählich verbraucht.

Anoden. Neue Kupferanoden müssen vor Einlegen in das Bad erst gründlich gereinigt und erst dann so auf die Anodenbügel gelegt werden, daß diese vollständig bedeckt sind.

Bei intensivem Betrieb des Bades soll wöchentlich ein Filtrieren der Badflüssigkeit unter gleichzeitiger Reinigung der Badwanne erfolgen, wozu die Filtereinrichtungen bekannter Art verwendet werden.

Als Kupferanodenmaterial eignet sich am besten ungewalztes Kathodenkupfer, da bei diesem eine gleichmäßige Auflösung des Materials eintritt. Außerdem aber fällt der Anodenschlamm sehr leicht und gleichmäßig ab und setzt sich auf dem Boden der Wanne nieder. Steht dieses Kathodenkupfer nicht zur Verfügung, kann auch mit gewalzten Elektrolytkupferanoden gearbeitet werden. Hierbei ist es aber sehr zweckmäßig, bei täglicher Benutzung des Kupferbades die Anoden öfters aus dem Bade zu nehmen, den anfallenden braunen Anodenschlamm abzubürsten und dann die gesäuberten Anoden auf die Anodenbügel zu legen. Der Abstand zwischen Walze und Anode darf nicht zu gering sein, da sonst die durch die Rotation der Walze in Bewegung befindliche Badflüssigkeit den Anodenschlamm mitreißt, dieser auf die zu verkupfernde Walze gelangt und sich dort mit einkupfert.

Beide Anodenmaterialien müssen aber wenigstens 99,9% Kupfer enthalten. Sie dürfen unter keinen Umständen mit Blei, Nickel oder Mangan verunreinigt sein, da diese Fremdstoffe die Qualität des niedergeschlagenen Kupfers ungünstig beeinflussen und die Oberfläche desselben derart rauh wird, daß sie für den Ätzprozeß nicht brauchbar ist.

**b) Elektrolytische Herstellung von Walzen für Kattundruck.** Im Textildruck werden Kupferzylinder verwendet, bei denen der Zylinderumfang möglichst unverändert bleiben soll. Es hat sich deshalb auch hier das LPW-Ballard-Verfahren

sehr gut eingeführt. Außerdem sind beim Kattundrucken mit solchen Anlagen noch weitere Vorteile zu erzielen. Jede Stoffdruckerei besitzt nämlich meistens einen großen Zylinderpark von massiven Kupferzylindern, die zum großen Teil von ihrem ursprünglichen Außenumfang (meistens 480 mm) heruntergearbeitet sind bis auf 390 mm. Diese Zylinder können auf elektrolytischem Wege leicht wieder auf ihren ursprünglichen Umfang im eigenen Betriebe aufgekupfert werden.

Durch die Einführung der photographischen und pantographischen Bildübertragung können neuerdings auch verkupferte Stahlzylinder verwendet werden, die nach einer besonderen Methode hergestellt werden. Die galvanisch aufgekupferten Zylinder haben dazu noch den großen Vorteil, daß die Struktur des Kupfers durch die erfolgte Glättung sehr schön dicht und gleichmäßig ist und sich besonders gut bei dem Ätzprozeß verhält, wie u. a. aus dem sehr interessanten Überblick über die Vorteile und Kostenersparnisse der Verkupferungsanlagen im Textildruck von H. PERNDANNER[1]) hervorgeht.

Im Textildruck war bisher die chemische Ätzung der pantographierten oder photographisch übertragenen Zylinder ein äußerst heikles Problem. Meistens wurden diese Zylinder mit Salpetersäure und Eisenchlorid geätzt, wobei letzteres für das Tiefätzen und die Salpetersäure für das Breitätzen bevorzugt wurde. Bei nicht sehr sorgfältigem Arbeiten konnte es leicht vorkommen, daß die Haschuren im Fleisch zu dünn waren und während des Druckes einbrachen. Heute wird in modernen Druckereien das elektrolytische Ätzverfahren angewendet, welches außer großen Zeitersparnissen ein wesentlich exakteres Arbeiten ermöglicht.

**c) Die Verchromung von Druckwalzen.** Durch die Einführung des Mehrfarbentiefdrucks, die Verbesserung der Tiefdruckmaschinen hinsichtlich ihrer Druckgeschwindigkeiten, sowie die Erhöhung ihrer Druckauflagen unter Verwendung billigen Druckpapieres ergab sich, daß die geätzten Walzen nach einer Druckauflage von 300000–400000 abgerakelt waren und die Bildschärfe nachließ. Hierdurch wurde bei noch höheren Druckauflagen die Neuätzung eines weiteren Walzensatzes erforderlich, was mit neuen Kosten für die Herstellung dieser Walzen verbunden war.

Es zeigte sich, daß durch die elektrolytische Verchromung der druckfertigen Walzen diese Mängel sich sofort beseitigen ließen, und daß mit einem Walzensatz beliebig hohe Druckauflagen, auch mit den billigsten Papieren, erzielt werden konnten.

Bei der Härte der aufgelegten Chromschicht schärft sich sogar das Rakelmesser, so daß dieses nicht mehr nach 10000–20000 Drucken ausgewechselt und nachgeschliffen zu werden braucht, sondern auch wesentlich höhere Druckauflagen aushält. Die bisher auftretenden lästigen Störungen, wie sie durch Körnchen aus der Farbe auf der Kupferoberfläche veranlaßt wurden, und die hierdurch entstehenden „Kometen" und Risse können bei verchromten Zylindern nicht vorkommen. Die Chromschicht ist hierbei so dünn, daß sie ein Tieferlegen der Ätznäpfchen nicht erfordert.

Da die für die normale Verchromung verwendeten Badvorrichtungen nicht benutzt werden können, wurden für diesen Zweck besondere Einrichtungen unter Verwendung eines Spezialelektrolyten entwickelt[2]).

Die Ausführung derartiger Anlagen zeigen Abb. 740 und 741.

Sind die Walzen bereits zum Andrucken benutzt worden, so müssen sie erst mit Toluol oder Xylol oder einem anderen Farblösemittel, unter Verwendung einer

[1]) Melliand Textilber. 19 (1938) S. 799/802.
[2]) Hersteller: Langbein-Pfanhauser Werke A.-G.

weichen Draht- oder Borstenbürste, gereinigt werden. Dann erfolgt das Einbringen in das Chrombad, wobei die bei Besprechung der Verchromung aufgeführten Punkte zu beachten sind. Die Dauer der Verchromung beträgt hierbei 40–60 Minuten, die Stromdichte 15–30 A/dm². Da das niedergeschlagene Chrom hierbei dem Chromelektrolyten entzogen wird und die Anoden nur Stromzuführungsträger sind, muß besonders darauf geachtet werden, daß der Chromelektrolyt stets die vorgeschriebene Schwere aufweist.

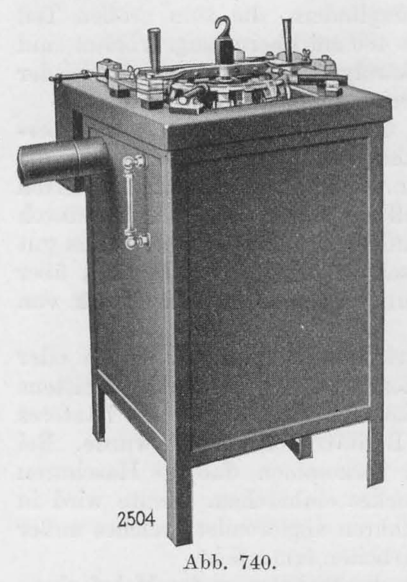


Abb. 740.

Infolge der zugeführten großen Strommenge ist auch stets darauf zu achten, daß die Erwärmung der Badflüssigkeit in den vorgeschriebenen Grenzen bleibt. Nach Beendigung des Verchromungsprozesses wird die Walze aus dem Bade genommen und gründlich mit Wasser gespült, so daß keine Badflüssigkeit, die sich später nur schwer entfernen läßt, eintrocknen kann. Die Walzen werden anschließend mit 3–4 Bogen Polierpapier 000 oder 0000 überpoliert, damit die infolge der etwas kristallinen Struktur vielleicht an den Ätznäpfchen noch befindlichen Chromteilchen entfernt werden.

Hat sich hierbei Polierstaub in den Ätznäpfchen festgesetzt, so ist dieser wieder mit einer zarten Bürste zu entfernen.

In noch größerem Maße hat sich die Verchromung der Kattun- oder Stoffdruckzylinder eingeführt, da sich etwaige Fehler an dem einen oder anderen Zylinder viel ungünstiger noch als beim Papierdruck auswirken. Die Verchro-

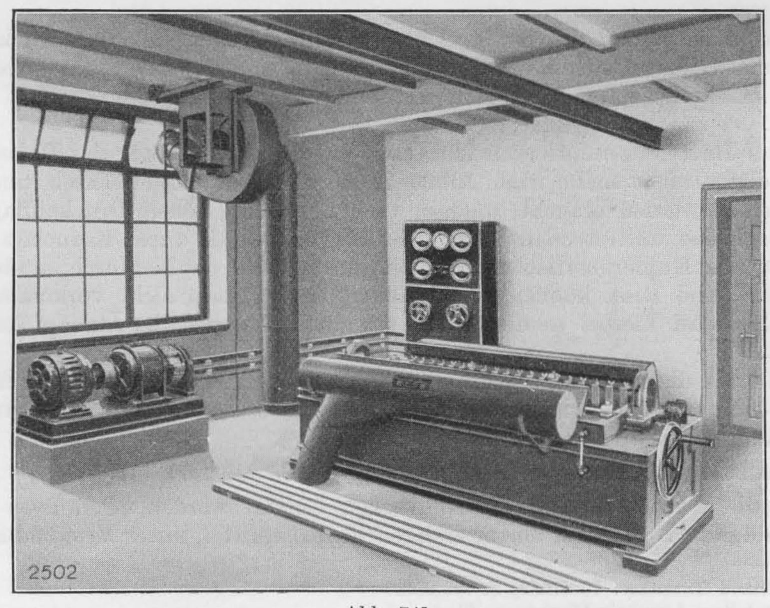


Abb. 741.

mungseinrichtung ist ähnlich wie bei der Verchromung der Tiefdruckwalzen ausgebildet, nur sind die Bäder den besonderen Zylindermaßen entsprechend abgeändert. Auch hier wird ein glatter, harter und hochglänzender Niederschlag verlangt.

Ist durch irgendwelche Ursachen ein Nacharbeiten der Ätzung erforderlich, so kann die aufgebrachte Chromschicht in bekannter Weise entweder durch Salzsäure oder durch ein alkalisches Bad entfernt werden, ohne daß das darunterliegende Kupfer angegriffen wird. Vor dem Auflegen einer neuen Chromschicht muß die Kupferoberfläche mit Polierpapier (00000) auf ihren alten Hochglanz gebracht werden.

Da sich sowohl beim Verchromen als auch beim Entchromen schädliche Gase entwickeln, müssen diese Bäder mit einer kräftigen Absaugung versehen sein, wie sie auch von den Gewerbeinspektionen vorgeschrieben wird.

## 36. Herstellung von Drähten.

Ähnlich wie auf dem Gebiete der elektrolytischen Rohrherstellung ist auch hier neben ELMORE COWPER-COLES[1]) richtunggebend gewesen. COWPER-COLES erzeugt ein glattes, dichtes Kupfer auf rotierenden Zylindern nicht durch Achatglättung, sondern erteilt den in ihrer ganzen Ausdehnung in der Badlösung stehenden (seltener liegenden) Elektroden eine äußerst schnelle Rotation. Dadurch wird gleichzeitig die Möglichkeit gegeben, Stromdichten von außerordentlicher Höhe anzuwenden, die sich bei Verwendung einer etwa 70° heißen, 11- bis 12proz. Kupfersulfatlösung mit 11–12% freier Schwefelsäure auf 1000–2000 A/dm$^2$ belaufen. Die Zylinder, die mit parallelen U-förmigen Vertiefungen versehen sind, rotieren hierbei mit großer Geschwindigkeit (Peripheriegeschwindigkeit von 140–200 m/min), wobei im Niederschlag schwache Spaltlinien erzeugt werden, an denen dann die Trennung nach dem Verlassen der Zylinder aus dem Bade erfolgt.

Von neueren Verfahren ist hier noch dasjenige der Copperweld Steel Company, Glassport[2]), zu erwähnen, dessen Patentanspruch 1 wie folgt lautet:

„Verfahren zur Erzeugung von elektrolytischen Metallniederschlägen auf strangförmigen, unter ständiger Drehung um ihre Achse, durch mindestens eine elektrolytische Zelle wandernden Kathoden, dadurch gekennzeichnet, daß der Kathodenstrang den Impuls für eine Längsbewegung und zweckmäßig auch für eine Drehung hauptsächlich oder ausschließlich durch Einrichtungen erhält, die vor der Eintrittsstelle in das Bad angeordnet sind.“ (8 weitere Ansprüche.)

## 37. Herstellung von Metallpulvern oder ähnlichem fein verteiltem, z. B. lamelliertem Metall.

Es ist bekannt, daß man aus verdünnten Kupfervitriollösungen mit hohen Stromdichten eine feinpulvrige Abscheidung des Kupfers erzielt. Verfasser hatte früher schon vorgeschlagen, derartiges sehr reines Metallpulver, eventuell in Verbindung mit Graphit, zum Leitendmachen nichtleitender Gegenstände zu benutzen. Die Herstellung solcher Metallpulver hat in den letzten Jahren an Bedeutung insofern gewonnen, als man auf diesem Wege nicht nur für viele Zwecke das geeignete sogenannte Bronzepulver erzeugen kann, sondern diese Metallpulver zur Herstellung von Preßlingen benutzt und hierbei Metallkörper von besonderen Eigenschaften erzeugt, wie sie z. B. für Lagerschalen, Dynamobürsten (Kupferkohlebürsten) und dergleichen gebraucht werden.

H. J. MORGAN und O. C. RALSTON[3]) beschrieben ein Verfahren zur Herstellung von Zinkstaub, wobei ein Produkt von vorzüglicher Reduktionsfähigkeit für organische und Edelmetallsalzlösungen erhalten wurde.

---

[1]) DRP. 168884 vom 3. 2. 1905.
[2]) DRP. 577746 vom 26. 8. 1931.
[3]) Trans. Amer. electrochem. Soc. 30 (1916) S. 229/39.

Von den neueren hierher gehörigen Patenten seien die folgenden erwähnt:

DRP. 520835 vom 29. 11. 1927, Société Anonyme Tréfileries et Laminoirs du Havre, Anciens Etablissements Lazare Weiller, Société Coopérative de Rugles et la Canalisation Electrique Réunis in Paris: „Verfahren zur Herstellung von Metallpulvern."

Patentansprüche:

1. Verfahren zur elektrolytischen Herstellung sehr feiner Metallpulver, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Metallsalzbad eine kohlige Substanz in einer dem kolloidalen Zustand möglichst nahe kommenden Verteilung zusetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1), dadurch gekennzeichnet, daß eine schwefelsaure Lösung von Kupfersulfat elektrolysiert wird, die mit Schwefelsäure behandelte Glukose, fein pulvrige Zuckerkohle oder andere kohlehaltige Stoffe in feiner Verteilung enthält.

DRP. 533179 vom 8. 5. 1929, E. Oeser, Berlin: „Verfahren zur Herstellung von hochglänzendem Bronzepulver."

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von hochglänzendem Bronzepulver auf elektrolytischem Wege unter Verwendung eines endlosen Metallbandes, dadurch gekennzeichnet, daß das letztere mit rasterförmiger Tiefätzung versehen und mit einer nichtleitenden Lackschicht überzogen wird, so daß der galvanische Niederschlag nur an den erhöhten Stellen sich punktförmig ablagert.

DRP. 653557 vom 16. 8. 1936, I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M.: „Herstellung von Zinkstaub."

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Zinkstaub durch Elektrolyse von Zinkatlösungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Abscheidung an vollständig von Flüssigkeit bedeckten Kathoden vorgenommen wird.

DRP. 667819 vom 19. 6. 1937, Siemens & Halske A.-G., Berlin-Siemensstadt: „Verfahren zur elektrolytischen Erzeugung von Zinkstaub von besonders großer Feinheit."

Patentanspruch:

Verfahren zur elektrolytischen Erzeugung von Zinkstaub besonders großer Feinheit, dadurch gekennzeichnet, daß in den Elektrolyten kleine Mengen eines oder mehrerer aus wässeriger Lösung abscheidbarer Metalle eingebracht werden.

DRP. 677992[1]), I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen: „Vorrichtung zur Herstellung von Zinkstaub."

Patentanspruch:

Vorrichtung zur Herstellung von Zinkstaub durch Elektrolyse von Zinkatlösungen gemäß DRP. 653557, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Elektroden plansymmetrisch zueinander angeordnet sind und eine Hebevorrichtung, zweckmäßig mit selbsttätiger Fallauslösung, angeordnet ist, durch welche die Kathoden zeitweise derartig bewegt und so von dem ausgeschiedenen Zinkstaub befreit werden.

DRP. 687529 vom 17. 12. 1937, Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M.: „Verfahren zur Herstellung von Eisenpulver."

Zur Gewinnung von Eisenpulver durch Elektrolyse von Ammoniumsalzen, z. B. Ammonchlorid, enthaltenden Eisenchlorürlösungen bei zweckmäßig hohen Stromdichten wird die Elektrolyse in Gegenwart organischer Säuren bei $p_H$-Werten von etwa 6,5 und 7,2, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur, durchgeführt und das erhaltene Kathodenprodukt auf den gewünschten Feinheitsgrad gebracht.

Für gewisse technische Zwecke gebraucht man Metall in feinst verteilter Form, beispielsweise feinst verteiltes Nickel als Kontaktsubstanz für katalytische Reaktionen oder für die Füllung von Edison-Akkumulatoren. Es ist bekannt, für

[1]) Zusatzpatent zu DRP. 653557 (siehe oben).

diese Zwecke Nickel in Form dünnster Folien auf elektrolytischem Wege herzustellen, wobei diese entweder von flachen Kathodenplatten, die mit einer Trennungsschicht versehen sind, gewonnen, oder mit Hilfe sehr komplizierter und teurer automatischer Vorrichtungen erzeugt werden.

Edison hatte zuerst lamellierte Metallniederschläge für seine Zwecke erzeugt, indem er auf rotierenden Zylindern abwechselnd Schichten aus Kupfer und Nickel niederschlug, nach einer gewissen Zeit die Metallschicht von den Zylindern abtrennte, maschinell in Würfel von etwa 1 × 1 mm zerschnitt und daraus auf chemischem Wege das Kupfer herauslöste, so daß feine, zur Füllung seiner Akkumulatoren geeignete Nickelplättchen, der sogenannte Nickelschnee, zurückblieb. Dieses Verfahren hat Verfasser wesentlich vereinfacht und verbessert, indem er an Stelle der rotierenden Zylinder ein endloses Band benutzte und darauf abwechselnd Kupfer- und Nickelschichten auf elektrolytischem Wege erzeugte. Das Verfahren der Herstellung solcher lamellierter Metallniederschläge[1]) hat sich im In- und Ausland bewährt und umfaßt folgende Ansprüche:

1. Verfahren zur galvanischen Herstellung von Metallamellen gleichmäßiger Schichtstärke in elektrolytischen Bädern verschiedener Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß die Niederschlagsarbeit auf einem die elektrolytischen Bäder kontinuierlich durchlaufenden endlosen Bande erfolgt.

2. Vorrichtung zur Ausübung des Verfahrens nach Anspruch 1) zur Herstellung von Metalllamellen mittels eines durch die Bäder geführten endlosen Bandes, dadurch gekennzeichnet, daß als Mutterkathode ein über ein Rollensystem geführtes, an einer oder mehreren Stellen in Einzelteile trennbares Band dient.

Es ist anzunehmen, daß die Herstellung poröser Metalle als Material für die Erzeugung von Akkumulatoren und viele andere Zwecke in Zukunft noch große Bedeutung gewinnt[2]).

Von amerikanischen Patenten, die sich auf die Herstellung von Metallpulver bzw. Metallflocken beziehen, seien noch die folgenden genannt:

A.P. 2099873 vom 23. 11. 1937, M. M. Sternfels, Waterbury, Conn.: „Maschine und Verfahren zur Erzeugung von Metallflocken auf elektrolytischem Wege."

A.P. 2157699 vom 9. 5. 1939, Hardy Metallurgical Company: „Elektrolytisch erzeugte Metallpulver."

## 3. Nickelgalvanoplastik.

### I. Die Abscheidung starker Nickelschichten.

Wenn man versucht, mit den üblichen Bädern, wie sie in der Metallwarenindustrie allgemein benutzt werden, starke, mehrere Millimeter dicke Nickelniederschläge zu erzeugen, so muß man feststellen, daß der Niederschlag zum Abrollen neigt. Man führte dies zunächst auf den Gehalt an Ammoniumsalzen zurück und glaubte, bei Verwendung von Natriumsalzen diesen Übelstand beseitigen zu können, weil in diesem Falle die Tendenz des Abrollens des Nickelniederschlages wesentlich geringer ist als in ammonsalzhaltigen Bädern[3]).

Es zeigte sich jedoch, daß das Abrollen des Nickelniederschlages in erster Linie von der Temperatur des Elektrolyten abhängig ist[4]) und veranlaßt wird durch die

---

[1]) W. Pfanhauser: DRP. 452788 vom 15. 7. 1926.
[2]) Vgl. H. J. Hannover: Techn. Mh. 4 (1913) S. 9/13, 38/43.
[3]) W. Pfanhauser: Z. Elektrochem. 7 (1900/01) S. 698/710.
[4]) F. Foerster: Z. Elektrochem. 4 (1897/8) S. 160/5.

Mitabscheidung von Wasserstoff an der Kathode und die Bildung einer Nickelwasserstofflegierung.

Nach FOERSTER läßt sich die Entstehung des abblätternden spröden Nickels leicht vermeiden, wenn man den Elektrolyten auf 50–90° erwärmt, wobei es ohne Belang ist, ob man Lösungen von Nickelvitriol oder Nickelchlorür benutzt. Die Temperatursteigerung hat naturgemäß einen hohen Einfluß auf die Überspannung des Wasserstoffes. Benutzt man derartige Metallösungen ohne Zusatz von freier Säure, so daß die Wasserstoffionen des Wassers mit entladen werden, so bilden die freigewordenen OH-Ionen mit den Metallionen sehr leicht Hydroxyde, die sich an der Kathode abscheiden und zu dunklen, oxydhaltigen Niederschlägen Veranlassung geben können. Letzteres wird um so eher eintreten, je kleiner die Metallionenkonzentration, je größer die Stromdichte und je niedriger die Badtemperatur ist. Welchen Einfluß die Temperatursteigerung auf die Stromausbeute hat, geht aus nachstehender Tabelle hervor, in der diese Abhängigkeit für Kobalt- und Eisenbäder angegeben ist[1]).

| Metall | Konzentration der freien $H_2SO_4$ in Äquivalent/l | Stromausbeute in Prozenten bei | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1° | 20° | 50° | 75° | 95° C |
| Nickel . . . . . . | 0,01 | 21 | 40 (16°) | 80 | 84 | 87 |
| Kobalt . . . . . | 0,03 | 76 | 73 | 94 | — | — |
| Eisen . . . . . . | 0,0075 | — | 55 | 60 | 80 | 86 |

FOERSTER beschreibt seine Versuche zur Herstellung starker Nickelniederschläge wie folgt:

„Am leichtesten ausführbar ist die elektrolytische Übertragung des Nickels aus seiner Sulfatlösung. Man geht hierbei von der neutralen Lösung des käuflichen Nickelsulfates aus; enthält eine solche 145 g des Salzes in 1 l, was etwa 30 g Nickel entspricht, so ist sie für die Versuche geeignet; ebenso sind es natürlich auch konzentriertere Lösungen. Als Anoden dienten starke Nickelbleche, wie sie in der Galvanotechnik zu dem gleichen Zwecke gebräuchlich sind; sie wurden zur Zurückhaltung des Anodenschlammes, dessen Mengen nicht mehr als 1,5 bis 2% des gelösten Metalles betrugen, mit Pergamentpapier umgeben, welches sich bei allen angewandten Temperaturen in der neutralen Sulfatlösung sehr gut bewährt hat. Die Anoden wurden senkrecht in das Bad gehängt und die Kathoden zwischen ihnen angebracht; die letzteren bestanden aus dünnem Nickelblech, von welchem die Metallniederschläge sich sehr leicht abtrennen lassen. Das Umrühren des Elektrolyten geschah entweder durch einen Strom von Kohlensäure oder von Luft oder mit Hilfe des von F. MYLIUS und O. FROMM[2]) beschriebenen Rührwerkes.

Die Versuche wurden mit Elektroden von 80 bis 100 cm² wirksamer Oberfläche angestellt und jedesmal so lange fortgesetzt, bis 25 bis 40 g Nickel niedergeschlagen waren. Sie ergaben, daß bei Stromdichten von 0,5 bis 2,5 A/dm² und bei Temperaturen von 50 bis 90° stets gut zusammenhängende, schön glänzende, hellgraue bis zinnweiße Nickelbleche erhalten wurden. Sie sind um so heiler und glatter, je höher die Stromdichte ist: bei 3,5 A/dm² zeigten die bei 80° aus einer 100 g Nickel im Liter enthaltenden Lösung erzielten Niederschläge ein mattgraues stumpfes Aussehen, bei 2 bis 2,5 A/dm² wurden aber bei sonst gleichen Bedingungen glänzend silberweiße, fast völlig glatte Nickelbleche von etwa 0,5 bis 1 mm Dicke gewonnen; ebensolche entstehen bei 75 bis 80° und Stromdichten von 1 A/dm² und Lösungen mit 30 g Nickel im Liter. Öfters bemerkt man auf den Kathodenniederschlägen eine Anzahl stärker hervortretender Unebenheiten, welche durch lange, an derselben Stelle haftende Wasserstoffbläschen und die dadurch bedingte ungleichmäßige Verteilung der Stromdichte an dieser Stelle hervorgerufen werden und im weiteren Verlaufe der Elektrolyse zu knolligen Auswüchsen aus der Kathodenplatte und zur Entstehung ästeliger und traubiger Gebilde an den Rändern Veranlassung geben. Diese

[1]) F. FOERSTER: Elektrochemie (SV.) S. 366.
[2]) Z. anorg. allg. Chem. 9 (1895) S. 144/77.

Erscheinungen lassen sich jedoch unschwer vermeiden, zumal wenn man dafür sorgt, daß Wasserstoffbläschen nicht lange an der Kathode haften bleiben.“

FOERSTER stellte eine Nickelplatte von 0,5 kg aus einer Lösung her, welche 100 g/l Nickel enthielt. Die Bedingungen waren:

| | |
|---|---|
| Oberfläche der Kathode . . . . . . . | 2 $dm^2$ |
| Temperatur des Elektrolyten . . . . . | 60° |
| Stromdichte . . . . . . . . . . . . . . | 1,5–2 $A/dm^2$ |
| Elektrodenentfernung . . . . . . . . . | 4 cm |
| Badspannung . . . . . . . . . . . . . | 1 V. |

Auch W. RÖMMLER[1]) bestätigte in seinen eingehenden Versuchen, daß über 50° erwärmte Bäder einen nicht zum Abblättern neigenden Nickelniederschlag ergeben. Nach seinen Versuchen vermag Elektrolytnickel bis zu dem 13,57fachen seines Volumens an Wasserstoff aufzunehmen. Der geringste beobachtete Gehalt betrug das 4,32fache.

Ähnliche Resultate ergab die Elektrolyse der Chloridlösungen. Hierbei wurde ein Zusatz von Salzsäure gemacht, um das Nickel in hellgrauem Zustande zu erhalten. Die Stromdichten und Temperaturverhältnisse waren analog den bei der Sulfatelektrolyse angewendeten.

In weiterer Verfolgung der FOERSTERschen Beobachtungen, biegsames, nicht aufrollendes Nickel an der Kathode aus warmen Elektrolyten zu erhalten, hat Verfasser folgende Beobachtungen gemacht:

1. Das Kathodennickel zerreißt auch bei der Elektrolyse warmer Elektrolyte, wenn nicht nach einer bestimmten Zeit besondere Maßnahmen getroffen werden, wenn größere Flächen als Kathoden eingehängt werden und die Stromdichte unter 4 $A/dm^2$ sinkt.
2. Das Kathodennickel zerreißt trotz Einhaltung aller richtigen Verhältnisse, wenn zur Bewegung des Elektrolyten Luft eingeblasen wird und der Luftstrom die Kathode berührt.
3. Bei Durchrührung des erwähnten Elektrolyten mit Luft fällt das Nickel glänzend aus an allen denjenigen Stellen, welche vom Luftstrom getroffen werden; es ist dort glashart und brüchig. An diesen glänzenden Stellen erfolgt auch das Zerreißen des Niederschlages. Die Lösung war neutral.
4. Jede lösliche organische Substanz ist von dem Elektrolyten fernzuhalten, weil dadurch dunkle Streifen entstehen, an denen der Niederschlag zerreißt.
5. Das Kathodennickel fällt mattgrau aus und ist brüchig und kristallinisch, wenn der Elektrolyt neutral ist.
6. Das Kathodennickel fällt weiß und seidenglänzend aus und ist weich und biegsam, wenn der Sulfatelektrolyt analog dem Chlorürelektrolyten schwach angesäuert ist. Dieser letzte Punkt stimmt allerdings nicht mit der FOERSTERschen Beobachtung überein, wonach die neutrale Lösung biegsames Nickel liefert. Das Nickel rollt zwar nicht ab, wenn die Lösung neutral gehalten wird, aber es ist so brüchig, daß es beim Umbiegen bricht. Wenn FOERSTER bei der Verwendung käuflichen Nickelsulfates dennoch biegsames Nickel erhalten hat, so ist anzunehmen, daß das von ihm verwendete Nickelsulfat sauer war, wie es im Handel mitunter der Fall ist.

Verfasser untersuchte zuerst eine Lösung, bestehend aus

Nickelsulfat, krist. . . . . . . . 100 g/l

und erhielt die in nachstehender tabellarischer Übersicht angeführten Resultate:

---

[1]) Diss. Dresden 1907 (SV.).

| Temperatur des Elektrolyten °C | Angewandte Stromdichte A/dm² | Eigenschaften des Kathodennickels, wenn Bad in Ruhe | Bad bewegt |
|---|---|---|---|
| 60 | 0,5 | Gelblicher Ton, Niederschlag spröde | |
| 60 | 1,0 | Ränder dunkel, Nickel brüchig | Niederschlag grau, aber brüchig |
| 60 | 1,5 | Nickel pulverig, schwarz | Ränder pulverig, Niederschlag brüchig |
| 75 | 1,0 | Glänzender Niederschlag, aber brüchig | |
| 75 | 1,5 | Glänzender Niederschlag, aber brüchig | |
| 75 | 2,0 | Ränder pulverig, Niederschlag brüchig | Glänzend, aber brüchig |
| 75 | 2,5 | Pulverig | Glänzend, aber brüchig |
| 75 | 4,0 | Pulverig | Glänzend, aber brüchig |
| 75 | 5,0 | Pulverig | Ränder pulverig, Niederschlag brüchig |
| 85 | 4,0 | Gut und ziemlich duktil | |
| 85 | 4,5 | Gut und ziemlich duktil | |
| 85 | 5,5 | Gut und ziemlich duktil | |
| 85 | 6,0 | Gut und ziemlich duktil | |
| 85 | 8,0 | Ränder pulverig | Gut |

Die Verhältnisse liegen demnach so, daß das zulässige Stromdichtemaximum mit der Temperatur steigt und auch die Niederschläge um so biegsamer werden, je höher die Temperatur und je saurer die Lösung ist.

Es wurde nun versucht, den Elektrolyten schwach anzusäuern, und hierzu der Lösung 0,85 g/l Schwefelsäure zugesetzt. Während im neutralen Bade fast gar keine Gasentwicklung an der Kathode zu beobachten war, trat jetzt deutlich Wasserstoff auf, aber nur in so geringem Maße, daß die Stromausbeute nicht wesentlich herabgedrückt wurde.

Dabei wurden folgende Versuchswerte erhalten:

| Temperatur des Elektrolyten °C | Stromdichte A/dm² | Eigenschaften des Kathodennickels, wenn Bad in Ruhe | Bad bewegt |
|---|---|---|---|
| 75 | 5,0 | neigt zur Streifenbildung, spröde | glänzend und weiß |
| 75 | 6,0 | schwarze Streifen | glänzend und weiß |
| 75 | 7,0 | schwarze Streifen | glänzend und weiß |
| 90 | 3,5 | schön weiß, aber hart und spröde | |
| 90 | 5,0 | weiß und duktil | |
| 90 | 6,2 | weiß und duktil | |
| 90 | 7,0 | weiß und duktil | |
| 90 | 9,0 | Ränder pulverig, sonst gut | glänzend weiß und duktil |

Bei Zusatz von 2,5 g/l Schwefelsäure, entsprechend einem $p_H$-Wert von 2,0–2,2, war das Nickel weich und seideglänzend, und die zulässige Stromdichte bei bewegtem Bad konnte bis 12 A/dm² gesteigert werden.

Als weiteres Ergebnis dieser Untersuchungen sei noch hinzugefügt, daß das zulässige Stromdichtemaximum mit der Konzentration an Nickelsulfat steigt, wenn das Bad möglichst hoch erwärmt und gleichzeitig bewegt wird.

Die Niederschlagsstärken, die mit diesem Elektrolyten zu erzielen sind, sind aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich. Die Stromausbeuten sind dabei jeweilig angegeben und bei der Niederschlagsstärke berücksichtigt worden.

| Stromdichte | A/dm² | Niederschlag in 10 Stunden mm | 1 mm Niederschlag braucht Stunden ca. | Annähernde Stromausbeute % |
|---|---|---|---|---|
| Aus kalten Elektrolyten | 0,2 | 0,023 | 430 | 93 |
| | 0,3 | 0,032 | 310 | 88 |
| | 0,5 | 0,055 | 182 | 88 |
| Aus warmen Elektrolyten bei 80–90° | 1,0 | 0,124 | 80 | 100 |
| | 1,5 | 0,186 | 53 | 100 |
| | 2,0 | 0,248 | 40 | 100 |
| | 2,5 | 0,310 | 32 | 100 |
| | 3,0 | 0,368 | 27 | 99 |
| | 4,0 | 0,487 | 20,5 | 98 |
| | 5,0 | 0,590 | 17 | 95 |
| | 6,0 | 0,698 | 14,3 | 95 |
| | 7,0 | 0,760 | 13,2 | 93 |
| | 8,0 | 0,905 | 11 | 93 |
| | 9,0 | 1,002 | 10 | 93 |
| | 10,0 | 1,145 | 8,75 | 92 |

Die Nickellösungen sind frei von Eisen zu halten, und es ist deshalb aus Nickelplastikbädern von Zeit zu Zeit das Eisen zu entfernen[1]).

M. KUGEL[2]) wurde, trotzdem FOERSTER seine Arbeiten bereits im Jahre 1897 publizierte, auf den gleichen Gegenstand ein Patent erteilt, das in seinen Patentansprüchen nichts Neues bringt. Das Verfahren bezweckt, Elektrolytnickel in beliebig dicken Schichten so herzustellen, daß das gewonnene Produkt bezüglich seiner mechanischen Eigenschaften, Zähigkeit, Festigkeit und Dehnbarkeit dem Walznickel durchaus gleichwertig ist, und demnach der sonst notwendige Prozeß des Umschmelzens, Walzens usw. in Fortfall kommen kann. KUGEL wendet den durch FOERSTER bereits publizierten Zusatz freier Säure an und gibt an, daß jede starke Mineralsäure brauchbar sei, welche durch den Strom in ihrer chemischen Zusammensetzung nicht verändert wird. KUGEL scheint allerdings von den Arbeiten FOERSTERS doch unterrichtet gewesen zu sein, denn er sagt:

„Ein solcher Säurezusatz ist bereits bekannt, er macht aber im allgemeinen das Nickelbad unbrauchbar, da er ein sofortiges Abblättern des abgeschiedenen Metalles bewirkt. Wenn man aber vorher den Elektrolyten erhitzt und ihn auf einer Temperatur über 30° hält, so gelingt es, das Ablösen des Nickelniederschlages zu verhindern und ein absolut zähes, biegsames und dehnbares Nickel von homogener, nicht kristallinischer Struktur in jeder beliebigen Dicke abzuscheiden."

Das KUGELsche Verfahren bestände also darin, das Bad gleichzeitig zu erwärmen und sauer zu erhalten, was aber von FOERSTER bereits veröffentlicht worden war.

---

[1]) Das Nickelbad erhält durch Spuren von Eisen, die in fast jeder Nickelanode enthalten sind, nach einiger Zeit meistens einen störenden Eisengehalt, weil sich das Eisen weniger leicht in der angesäuerten Lösung abscheidet.

[2]) DRP. 117054 vom 15. 11. 1899.

Die Erteilung eines Patentschutzes für dieses Verfahren ist demnach nicht gerechtfertigt gewesen.

Als geeignete Mineralsäuren gibt KUGEL an: Überchlorsäure, Überchromsäure und Schwefelsäure. Die relative Menge des zweckmäßig anzuwendenden Zusatzes soll sich nach der Temperatur und der Konzentration des Bades, ferner auch nach der gewünschten Härte des Niederschlages richten, dieselbe soll zwischen 2 und 20% derjenigen Säuremenge, welche in dem gleichen Volumen der Einfachnormallösung enthalten ist, schwanken. Nicht geeignet sind nach KUGEL alle diejenigen Säuren, welche durch den Strom chemisch verändert werden und deren Zersetzungsprodukte den Niederschlag sekundär durch chemische Wirkung unbrauchbar machen, also besonders Salpetersäure, die Halogensäuren (?) und alle organischen Säuren.

Die Ausführung des Prozesses begegnet insofern einer Schwierigkeit, als bei der hohen Temperatur des Bades die Azidität der Lösung sich bald vermindert, wenn man nicht zu sehr kleinen Anoden oder unlöslichen Hilfsanoden seine Zuflucht nimmt.

Beide Mittel haben vor allem den Nachteil, daß sie einen Energieverlust infolge der erforderlich werdenden höheren Badspannungen verursachen. Die Schwierigkeit läßt sich nach KUGEL ganz oder zum größten Teil vermeiden, wenn man der Elektrolytflüssigkeit eine hochkonzentrierte Lösung eines Leitsalzes beimischt, welches aus den obengenannten Säuren und einem Leichtmetall gebildet ist. Bei Auswahl dieses Leitsalzes ist ebenfalls Bedingung, daß es bei regelrechtem Verlauf des elektrolytischen Prozesses keine chemische Veränderung erleidet. Für wenig zweckmäßig hält KUGEL z. B. Verbindungen von Schwefelsäure mit Kalium oder Natrium, da während der Elektrolyse sich im Bade die verschiedenen möglichen Verbindungsstufen dieser Salze bilden und rückbilden, so daß einerseits eine laufende Kontrolle über die jeweilige chemische Zusammensetzung des Bades unmöglich sein, andererseits auch ein ständiger Energieverlust durch diesen Kreisprozeß auftreten soll. Für besonders geeignet hat sich dagegen nach KUGEL die Anwendung von Magnesiumsalzen erwiesen, welche auch bei Anwendung relativ großer Anodenflächen die Aufrechterhaltung einer gleichmäßigen Azidität des Bades ohne Zuführung neuer Säuren ermöglichen.

Die Temperatur der Lösung wird wegen der mit der Erwärmung steigenden Leitfähigkeit möglichst hoch, 90–100°, gewählt, sofern die Form, auf welcher das Metall niedergeschlagen wird, hierdurch nicht gefährdet wird. Bei Formen aus leicht schmelzbaren Stoffen verbietet sich naturgemäß diese Erwärmung, und es genügt dann zur Erreichung der gleichen Wirkung eine entsprechend niedrigere Temperatur. Die Konzentration der Lösung soll auf die Beschaffenheit des Niederschlages nicht von wesentlichem Einfluß sein. Man kann sich also auch hier durch die Rücksicht auf möglichste Verminderung des Badwiderstandes leiten lassen und z. B. bei 90° auf 1 Liter Wasser 800 g Nickelsulfat und 800 g Magnesiumsulfat lösen.

Die zweckmäßige Azidität der Lösung ist in erster Linie abhängig von der Stromdichte. Die Wirkung der freien Säure zeigt sich nämlich, wie die KUGELsche Patentschrift sagt, zunächst in dem Auftreten einer lebhaften Wasserstoffentwicklung an der Kathode. Wird die Stromdichte bei hoher Azidität zu hoch genommen, so kann die Gasentwicklung so stürmisch werden, daß die rein mechanische Wirkung derselben dem Niederschlag nachteilig wird. Man wählt daher zweckmäßig bei großer Azidität die Stromdichte etwas kleiner (?). Im übrigen läßt sich der Strom ohne Schaden für den Niederschlag wesentlich stärker als sonst bei der Ver-

nicklung anwenden, nämlich bis 10–20 A/dm², wobei natürlich eine lebhafte Bewegung des Elektrolyten zwecks guter Durchmischung erforderlich ist.

KUGEL glaubt, auf diese Weise auch Neusilber (Kupfer-Nickel-Zink) aus einem Lösungsgemisch der Metallsalze ausscheiden zu können, was aber wohl auf einem Irrtum beruht, da Kupfer und Zink aus saurer Lösung gleichzeitig niemals in kohärenter Form als Legierung auszuscheiden sind, vielmehr der Zusatz von Zink- und Kupfersalzen in einem erwärmten Nickelelektrolyten sofort eine Schwarzfärbung des Niederschlages im Gefolge hat.

Unter Benutzung eines Elektrolyten aus äthylschwefelsaurem Nickeloxydul und äthylschwefelsauren Alkalien oder alkalischen Erden will G. LANGBEIN[1]) alle Schwierigkeiten, Nickelniederschläge z. B. auf graphitierten Wachsmatrizen herzustellen, behoben haben. Als Beispiel führt er eine Lösung von 15° Bé an, die das Nickelsalz im Verhältnis zum Magnesiumäthylsulfat wie 3 : 1 enthält. Als Stromdichte gibt er 0,2–0,3 A/dm² an. Die Stärke eines Nickelniederschlages von 6 mm auf einer Guttaperchamatrize sei in sechs Wochen fertiggestellt worden.

Die Lösung muß mechanisch bewegt oder aber durch Einblasen von Kohlensäure in Wallung gebracht werden. Das Einblasen von Luft ist nicht zulässig, weil sich die äthylschwefelsauren Verbindungen dabei oxydieren würden. Die Badspannung beträgt 2,2 V, die Stromausbeute nicht mehr als 70%. Als geeignete Lösungen wurden folgende Zusammensetzungen vorgeschlagen:

| | | |
|---|---|---|
| a) | Äthylschwefelsaures Natron | 50 g/l |
| | Chlornickel | 100 g/l |
| b) | Chlorammonium | 5 g/l |
| | Schwefelsaures Natron | 10 g/l |
| | Äthylschwefelsaures Nickel | 100 g/l. |

Letzteres hat noch den Vorteil, daß es eine Bildung basischer Salze verhindert.

Ausführliche Angaben über die Herstellung von Trennungsschichten in der Nickelgalvanoplastik haben wir bereits in dem früheren allgemeinen Kapitel betreffend „Herstellung von Trennungsschichten in der Galvanoplastik“ gebracht, auf die an dieser Stelle verwiesen sei.

Über die Herstellung nichthaftender Nickelniederschläge im besonderen gibt E. A. OLLARD[2]) eine ausführliche Beschreibung der hier in Frage kommenden Methoden zu dem Zwecke, ein leichtes Loslösen der Nickelniederschläge zu erreichen, und gibt hierfür folgende Wege an:

1. Verwendung von oxydiertem Aluminium als Grundmetall,
2. Aufbringen einer Wachsschicht auf dem Grundmetall,
3. Bildung einer Oxyd- oder Sulfidschicht auf dem Grundmetall durch chemische Einwirkung,
4. chemische oder elektrolytische Erzeugung einer dünnen Zwischenschicht aus Aluminium,
5. Verbindung der Verfahren 3 und 4,
6. Behandlung des Grundmetalls mit Kolloiden.

## II. Praktische Anwendungen der Nickelgalvanoplastik.

### 1. Nickelgalvanos von Wachsprägungen.

Während für die bei gewöhnlicher Zimmertemperatur oder in leicht angewärmtem Zustand betriebene Kupfergalvanoplastik alle Arten von Matrizen Verwendung

---

[1]) DRP. 134736 vom 30. 1. 1901.

[2]) Metal Ind., Lond. 47 (1935) S. 519/21.

finden, sind in heißen Bädern, wie z. B. in der Nickelgalvanoplastik in heißer Lösung, nur Metallmatrizen anwendbar.

In kalten Nickelplastikbädern ist häufig versucht worden, die gewöhnlichen graphitierten Wachs- oder Guttaperchamatrizen zu verwenden. Der Niederschlag neigt aber leicht zum Aufrollen und läßt sich nicht in genügend starker Schicht erhalten.

Durch geeignete Wahl des Bades einerseits und der Wachsmischung andererseits ist man aber imstande, Nickel auf graphitierten Wachsmatrizen genau so wachsen zu lassen, wie es im Kupfergalvanoplastikbad der Fall ist. Es lassen sich sogar ziemlich dicke Schichten von Nickel auf diese Weise direkt auf Wachs auftragen, ohne abzurollen. Die hier benutzten Wachs- oder Guttaperchaformen werden genau so mit Graphit leitend gemacht, wie es bei der Kupfergalvanoplastik üblich ist. Man kann auch die Matrizen mit einer alkoholischen Silbernitratlösung benetzen und diese Schicht, solange sie noch feucht ist, mit Schwefelwasserstoffgas in Schwefelsilber überführen.

Bei graphitierten Matrizen arbeitet man anfänglich mit höherer Badspannung (4–5 V), um das Nickel rasch über die graphitierte Fläche zu bringen, und schwächt dann, sobald der Nickelniederschlag über die ganze Fläche gewachsen ist, derart ab, daß die Stromdichte nur etwa 0,8–1,2 A/dm² beträgt.

Damit das Nickel, ähnlich wie bei der Kupfergalvanoplastik, an der graphitierten Fläche weiterwächst, muß die Lösung so präpariert werden, daß die Differenz zwischen dem Entladepotential des Wasserstoffs bzw. der anderen nicht abzuscheidenden Kationen (Leitsalzkationen) des Elektrolyten und dem des abzuscheidenden Nickels möglichst groß wird. In derart angesetzten Bädern gelingt es, den Nickelniederschlag selbst über ganz große Flächen wachsen zu lassen, und es gelang dem Verfasser, eine graphitierte Fläche von Wachs im Format 30 × 40 cm in 25 Minuten mit Nickel zu decken.

Zu beachten ist allerdings, daß man bei Verwendung solcher Bäder besonders die Reaktion des Bades berücksichtigen muß, denn ist das Bad zu neutral, dann wird der Nickelniederschlag zu weich, ist es zu sauer, dann rollt die Nickelhaut leicht ab. Es genügt schon eine Nickelhaut, die bei den obengenannten Stromverhältnissen in $^3/_4$–1 Stunde hergestellt wurde, um durch nachträgliche Verstärkung im sauren Kupferbade ein Klischee zu erhalten, mit welchem man Auflagen von über 1 Million drucken kann.

Das Verfahren ist in den letzten Jahren derart vervollkommnet worden, daß es bei Einhaltung der vorgeschriebenen Bedingungen heute keine Schwierigkeiten bietet, Nickelklischees direkt von Wachs zu erzeugen. Es gehört hierzu die Verwendung einer geeigneten Wachsmischung für die Prägung, sorgfältigste Graphitierung und Verwendung eines leicht angewärmten, durch Einblasen von Luft oder Kohlensäure oder auf mechanischem Wege bewegten Nickelbades. Ferner ist darauf zu achten, daß die Wachsmatrizen leicht vorgewärmt in das etwa 25–28° warme Bad eingehängt werden. Es muß also auf die Einhaltung einer möglichst gleichbleibenden Temperatur während des gesamten Herstellungsprozesses geachtet werden.

Weitere Angaben für die Herstellung von Nickelniederschlägen auf graphitierten Wachsoberflächen befinden sich in einem Aufsatz von W. Blum und J. H. Winkler[1]). Es wird dort zum Niederschlagen von Nickel auf graphitierten Wachsformen eine Lösung nachstehender Zusammensetzung empfohlen:

| | |
|---|---|
| Nickelsulfat . . . . . . . . . | 70,0 g/l |
| Chlorammon . . . . . . . . | 5,4 g/l |
| Spez. Gewicht . . . . . . . . | 1,043 (6° Bé) |

[1]) Trans. Amer. electrochem. Soc. 53 (1928) S. 419/33.

Diese Lösung soll eine $p_H$-Zahl von 6,0–6,4 und eine Temperatur von 25–35° haben und gut bewegt sein. Eine Spannung von ungefähr 4 V soll zwischen Anode und Kathode benutzt werden, wenn die Elektrodenentfernung etwa 7,5–10 cm beträgt.

Hierbei beläuft sich die Stromdichte auf etwa 1,5 A/dm², nachdem die Graphitoberfläche mit Nickel überzogen ist.

Für die Vernicklung von Bleiprägungen oder von Wachsprägungen, nachdem diese vollständig überzogen sind, wird eine stärkere Lösung von nachstehender Zusammensetzung empfohlen:

| | |
|---|---|
| Nickelsulfat | 140 g/l |
| Chlorammon | 15 g/l |
| Spez. Gewicht | 1,09 = 12° Bé |
| $p_H$-Wert | 6,6 |
| Temperatur | 30-45° |
| Spannung ($l$ = 7,5–10 cm) | 4–5 V |
| Stromdichte | 3 A/dm² |

Schneller arbeitet man in der Nickelgalvanoplastik mit Metallmatrizen. Dort, wo das Prägen des Originales in Blei mit der hydraulischen Presse nicht durchführbar ist, wird man auf gewöhnliche Weise zuerst in Wachs abformen und eine dünne Kupferhaut nach dem Schnell-Kupfergalvanoplastikverfahren niederschlagen.

Von diesem Positiv muß man ein Negativ herstellen, indem man entweder eine Reproduktion in Kupfer oder schon in Nickel macht. Stellt man sich auf diese Weise ein Nickelnegativ her, so bietet dies den großen Vorteil, daß man keine Trennungsschicht erzeugen muß, um die beiden Niederschläge voneinander zu trennen, während man bei Anfertigung eines Kupfernegatives den ersten positiven Niederschlag mit einer geeigneten Trennschicht versehen muß, um zu verhindern, daß die beiden Niederschläge zusammenwachsen.

### 2. Herstellung von Nickelmatern.

Die Nickelgalvanoplastik hat in der Praxis vornehmlich zur Herstellung von Nickelmatern Verwendung gefunden, da sich diese als wesentlich widerstandsfähiger gegen die Einwirkung heißen, geschmolzenen Letternmetalles erwiesen haben, als die früher für diesen Zweck benutzten Gießformen aus Kupfer. Solche Nickelmatrizen stellte zuerst die Aktiengesellschaft für Schriftgießerei und Maschinenbau in Offenbach[1]) her, und zwar in solcher Stärke, daß eine Verstärkung mit anderen Metallen, wie z. B. Kupfer, nicht erforderlich war. Das hierbei benutzte Arbeitsverfahren ist das gleiche, welches bereits bei der Herstellung von Schriftgußmatern aus Kupfer beschrieben wurde.

G. Langbein hatte vorgeschlagen, die Stärke des Nickelniederschlages nur auf etwa 0,1–0,25 mm zu treiben und zusätzlich rückseitig mit einer starken Kupferschicht auf galvanoplastischem Wege zu versehen. Auf diese Weise wird ebenfalls der Zweck erreicht, eine Gießfläche aus Nickel zu erhalten, die den Vorteil besitzt, billiger zu sein als bei der reinen Nickelmater.

G. Langbein hat ferner empfohlen, um ein gutes Zusammenwachsen des Nickels mit dem daraufgelagerten Verstärkungskupfer zu bewerkstelligen, den kleinen Kunstgriff zu gebrauchen, den Nickelniederschlag nach dem Herausnehmen aus dem Nickelgalvanoplastikbade mit Salpetersäure zu bepinseln und sofort ins saure Kupferbad zu bringen; andernfalls würde sich die Kupferverstärkung vom Nickel-

[1]) DRP. 137552 vom 10. 2. 1900.

niederschlage loslösen. Als Bad empfahl LANGBEIN eine Lösung, die der KUGELschen Zusammensetzung ähnelt, nämlich

| | |
|---|---|
| Nickelsulfat . . . . . . . . . . . . . . | 350 g/l |
| Magnesiumsulfat . . . . . . . . . . . . | 180 g/l. |

Zur Ansäuerung soll chemisch reine Essigsäure verwendet und das Bad auf 90° erwärmt werden.

Der in der Praxis heute meist übliche Gang der Herstellung solcher Nickelmatern ist folgender:

Die aus Hartblei bestehenden Originale werden allseitig mit Glasstreifen armiert; diese Streifen ragen 5–6 mm über die Fläche, auf der das Nickel niedergeschlagen werden soll, hervor und dienen dazu, die Stromlinien abzublenden.

Bei dieser Zurichtung der Originale für die Nickelplastik ist darauf zu achten, daß zunächst alle Stellen, die keinen Niederschlag erhalten sollen, mittels dünner Glasplättchen, die mit Asbestfäden auf den betreffenden Stellen befestigt werden, abgedeckt werden. Alsdann überstreicht man die nicht mit Nickel zu überziehenden Stellen der Sicherheit halber und besonders an den Stellen, an denen die Glasplatten aneinander stoßen, kräftig mit Celluloidlack. Als Stromzuführung wird auf der Rückseite der Originale ein Kupfer- oder Messingdraht aufgelötet, der, soweit er in das Bad eintaucht, ebenfalls isoliert werden muß. Es geschieht dies am besten durch Überschieben eines Stückes Glasrohr, über welches man nachher den Draht zum Aufhängen umbiegt, oder durch Überziehen des Drahtes mit Celluloidlack. Die so isolierten Matern werden nach völligem Trocknen mit Benzin entfettet, mit Spiritus und Schlämmkreide abgebürstet, gut abgespült und mit der Trennungsschicht versehen, damit der darauffolgende galvanische Nickelniederschlag sich später wieder ablösen läßt. Zu diesem Zweck werden die in der angegebenen Weise entfetteten und gereinigten Matern einige Minuten cyanidisch versilbert und durch eine Schwefelleberlösung 1:20 oder Schwefelammoniumlösung 1:10 gezogen, bis sie einen schwachen, gelblichen Anlauf zeigen. Alsdann werden sie gut abgespült, kurze Zeit in heißes Wasser getaucht, bis sie dessen Temperatur angenommen haben, und dann in das Nickelplastikbad eingehängt. Besonders am Anfang schüttelt man die Originale tüchtig, damit die auftretenden Gasbläschen entweichen und nicht in den Niederschlag einwachsen.

Sollen die Matern gänzlich aus Nickel hergestellt werden, so müssen sie etwa 48 Stunden lang im heißen Nickelbade hängen, um eine Niederschlagsstärke von rund 2 mm zu erhalten.

An Stelle des Celluloidlackes zum Abdecken wird auch vielfach ein aus Celluloid und Mastix erhaltener Lack benutzt, den man aus nachstehenden drei Lösungen bereitet:

Lösung 1: In 1000 g Aceton werden 20 g feingehobelte (gelbe) Celluloidspäne vollständig aufgelöst.
Lösung 2: In 1000 g Aceton werden 100 g Mastixkörner aufgelöst.
Lösung 3: 8 g schwarze spirituslösliche Anilinfarbe werden in 25 g Spiritus gelöst.

Nach erfolgter Lösung wird Lösung 3 filtriert und in 2 geschüttet, das Ganze schließlich in Lösung 1, welche nach tüchtigem Umrühren fertiggestellt ist.

Die gut abgedeckten und getrockneten Originale werden nach der Erzeugung der Trennungsschicht zunächst in heißes Wasser getaucht, damit sie dessen Temperatur annehmen, und dann in das auf etwa 90° erwärmte Nickelgalvanoplastikbad eingehängt, das möglichst tief sein soll, damit sich der Anodenschlamm auf dem Boden absetzen kann.

Zur Herstellung des Nickelgalvanoplastikbades bedient man sich am besten des käuflichen Nickelgalvanoplastiksalzes, von dem 50 kg pro 100 Liter aufzulösen sind. Man arbeitet bei einer Elektrodenentfernung von 10–15 cm und einer Spannung von etwa 2 V, wobei sich eine Stromdichte von 2–3 A/dm² ergibt. Die Badtemperatur soll 90° betragen und möglichst konstant aufrechterhalten werden, da Temperaturschwankungen, ebenso wie wechselnde Stromstärke und Stromunterbrechungen leicht Störungen veranlassen können; man wird daher, wenn die Dynamomaschine eine nicht ganz gleichmäßige Tourenzahl besitzt, zur Erzielung gleichbleibender Stromdichte den Strom einem Akkumulator entnehmen. Ebenso wie die Temperatur möglichst konstant bleiben soll, muß auch die Badflüssigkeit in ihrer Zusammensetzung gleichbleibend erhalten werden. Das verdampfende Wasser ist daher stets nachzufüllen, was sich automatisch am einfachsten mittels Mariotte-scher Flaschen erreichen läßt, wobei zweckmäßig Kondens- oder destilliertes Wasser verwendet wird.

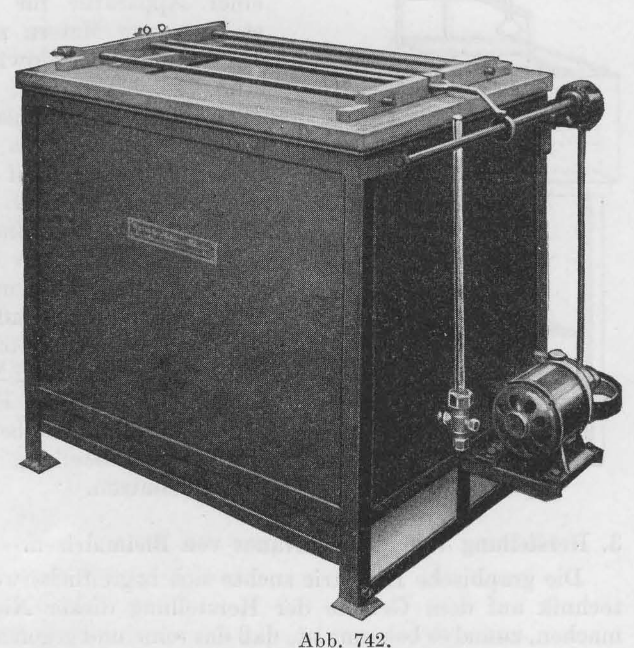


Abb. 742.

Für gleiche Konzentration innerhalb der Badflüssigkeit sorgt man ferner dadurch, daß man die Warenstange mit den daran hängenden Matern auf und ab bewegt, ohne sie aus dem Bade herauszunehmen, um die sich auf den Matern bildenden Gasbläschen abzustoßen.

Eine hierfür geeignete Apparatur zeigt die Abb. 742[1]). Das Nickelgalvanoplastikbad wird hier durch ein Öl- oder Wasserbad indirekt beheizt und befindet sich in einer säurefest emaillierten Wanne, die mit einer elektromotorisch angetriebenen Vorrichtung zum stoßweisen Heben und Senken der Warenstange versehen ist. Als Anodenmaterial wird am besten gewalztes Nickel benutzt.

Um unnötigen Verschleiß zu verhindern, achtet man streng darauf, daß die Reaktion des Bades stets richtig ist, und sorgt für regelmäßiges Ansäuern der Lösung. Um ein gutes und gleichmäßiges Inlösunggehen der Anoden zu erreichen, ist es von Vorteil, neu eingehängte Nickelanoden sorgfältig zu entfetten und in den ersten Tagen der Benutzung täglich einmal mit einer kräftigen Stahlkratzbürste abzubürsten; dadurch wird die vielfach vorhandene, meist sehr harte Walzhaut von der Oberfläche entfernt, was für die spätere gleichmäßige Auflösung der Anode von wesentlicher Bedeutung ist.

Zum Einhängen der Anoden dienen angenietete Reinnickelstreifen oder Reinnickelhaken.

---

[1]) Hersteller: Langbein-Pfanhauser Werke A. G., Leipzig

Die Oberfläche der Anoden soll ungefähr ebenso groß sein wie die Warenoberfläche. Die Anoden werden zweckmäßig mit einer Umhüllung von präpariertem Asbest, Pergamentpapier oder Glaswollgewebe versehen. Dabei gebraucht man aber die Vorsicht, die eingehüllten Anoden vor dem Einbringen in das Bad etwa 1 Stunde lang in heißem Wasser gut auszukochen, um zu vermeiden, daß organische Substanzen, von der Appretur der Umhüllung herrührend, in das Bad gelangen und die Qualität des Niederschlages ungünstig beeinflussen können.

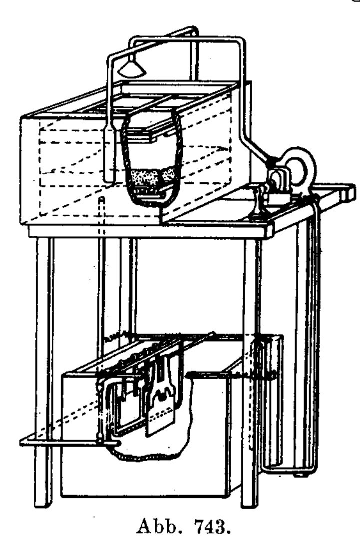


Abb. 743.

Ein Beispiel für die konstruktive Ausbildung einer Apparatur für die galvanoplastische Herstellung von Matern zeigt der bekannte englische Erfinder Sh. O. Cowper-Coles[1]). Wie aus der Abb. 743 hervorgeht, enthält die untenstehende Wanne das Galvanoplastikbad mit den eingehängten Anoden und die zu reproduzierende Mater, während darüber auf einem Gestell eine Wanne mit geeignetem Filter zur dauernden Filtration des Elektrolyten angeordnet ist. Der Elektrolyt wird ununterbrochen nach der oberen Wanne gepumpt, dort filtriert und dem galvanoplastischen Prozeß wieder zugeführt. Dadurch wird nicht nur die Anwendung höherer Stromdichten, sondern auch die Bildung knospenfreier Niederschläge ermöglicht. Der Apparat ist für die Erzeugung von Kupfermatern bestimmt, läßt sich aber mit geringen Abänderungen auch zur Herstellung von Nickelmatern im heißen Bade benutzen.

### 3. Herstellung von Nickelgalvanos von Bleimatrizen.

Die graphische Industrie suchte sich begreiflicherweise die Erfolge der Galvanotechnik auf dem Gebiete der Herstellung dicker Nickelniederschläge nutzbar zu machen, zumal es bekannt ist, daß das reine und gegen alle Farbstoffe unempfindliche Nickel große Härte besitzt, die eine Gewähr für die Erzielung hoher Druckauflagen bietet. Das Vernickeln von Klischees aus Kupfer befriedigte nicht vollkommen, man wollte eine starke Nickelschicht, und zwar direkt von der Matrize, erzeugen.

Wegen der hohen Temperatur des anzuwendenden Nickelplastikbades kommen für die Abprägung nur Metallmatrizen, vorzugsweise Bleimatrizen in Frage, die mit einer Trennungsschicht durch Übergießen mit einer Guttapercha- oder Chromatlösung versehen werden. Man kann jedoch auch für diesen Zweck Bleimatrizen benutzen, die mit einer dünnen, aufgewalzten Zinnschicht versehen sind, von der sich die aufgetragene Nickelschicht verhältnismäßig leicht abziehen läßt. Meist bleiben die Matrizen 20–30 Minuten im Bad und werden nachträglich rückseitig mit Kupfer oder Eisen verstärkt. Will man Reinnickelgalvanos herstellen, die ohne jede Verstärkung Verwendung finden sollen, so wird gewöhnlich in $2^1/_2$–3 Stunden ein genügend starker, duktiler Niederschlag hergestellt, der sich in bereits beschriebener Art und Weise weiterbearbeiten läßt.

### 4. Herstellung von Nickel-Kobalt-Galvanos.

Für besondere Zwecke, z. B. für Gravier- und Reduziermaschinen, ferner für Prägestempel und dergleichen, wobei ein besonders hartes Metall benötigt wird,

---

[1]) E.P. 17617 vom 4. 8. 1906.

werden häufig neben reinem Kobalt auch Legierungen von Nickel und Kobalt aus ihrer Sulfatlösung niedergeschlagen. Ein brauchbarer Elektrolyt hat z. B. folgende Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Nickelsulfat | 200 g/l |
| Kobaltsulfat | 100 g/l |
| Natriumsulfat | 50 g/l |
| Essigsäure | 5 g/l. |

Man benutzt gemischte Anoden, und zwar auf je zwei Nickelanoden eine Kobaltanode. Die Temperatur der Lösung soll möglichst hoch gehalten werden und keinesfalls unter 70° sinken. Die sonstige Arbeitsweise ist im übrigen die gleiche wie bei der Nickelgalvanoplastik. Wegen der hohen Temperatur der Lösung schalten alle nichtmetallischen Formen aus. Auch hier ist es zweckmäßig, für einen guten Austausch der Schichten und insbesondere für ein Abstoßen der an den eingehängten Matern sich leicht festsetzenden Wasserstoffblasen Sorge zu tragen. Man braucht zu diesem Zweck entweder kleine rotierende Schaufelrührer oder besser noch eine maschinelle Vorrichtung, durch die mittels einer sogenannten Daumenscheibe die Warenstange und damit die darauf hängenden, zweckmäßig festgeklemmten Objekte stoßweise drei- bis viermal in der Minute gehoben und gesenkt werden.

### 5. Herstellung von Nickelfolien, Nickelflittern und Nickelfiltern.

Nickelfolien und Nickelflitter werden auf dem gleichen Wege erzeugt, wie dies in den früheren Kapitel „Herstellung von Blechen, Folien und Bändern“[1]) beschrieben wurde, da die dort angegebenen Verfahren auch sinngemäß für die Nickelgalvanoplastik gelten.

Nach einem Verfahren des Franklin-Instituts[2]) lassen sich sehr dünne Nickelfolien dadurch herstellen, daß man zunächst eine Nickelschicht auf Kupfer niederschlägt und auf dieser einen Kupferniederschlag aufbringt. Löst man alsdann nachträglich das Kupfer wieder auf, so läßt sich eine sehr dünne Nickelfolie erhalten, wobei die zunächst auf beiden Seiten der Nickelschicht befindliche Kupferschicht ein Aufreißen der Nickelfolie wirksam verhindert.

In diesem Zusammenhang sei auf die bereits erwähnte Herstellung lamellierter Metallniederschläge[3]) verwiesen, die eine besonders interessante gemeinsame Anwendung der Nickel- und Kupfergalvanoplastik zwecks Herstellung von sogenanntem Nickelschnee als Füllmaterial zur Herstellung von Edison-Akkumulatoren darstellt.

In dem früheren Kapitel „Galvanoplastische Herstellung von Sieben und Diaphragmen“ sind ferner bereits zahlreiche Verfahren für diesen Zweck genannt, auf die an dieser Stelle verwiesen sei.

Für die galvanoplastische Herstellung von Nickelfiltern im besonderen ist noch folgendes Verfahren bekannt[4]): Man stellt von einer Modellplatte eine Gummimatrize her und druckt mit dieser die Filteröffnungen auf die blanke Oberfläche des Kathodenbleches auf. Vernickelt man derartig vorbereitete Kathodenbleche, so treten an den bedruckten Stellen porenförmige Öffnungen auf, wenn man den Niederschlag, der im allgemeinen nur eine Stärke von etwa 0,2 mm besitzt, von der Kathodenplatte abzieht.

---

[1]) Siehe S. 1314.
[2]) J. Franklin Inst. (1932) S. 345; nach Nickel-Ber. (1932) S. 56.
[3]) W. Pfanhauser: DRP. 452788 vom 15. 7. 1926; siehe auch S. 1351.
[4]) Steel (1937) 2. Mai, S. 47; nach Nickel-Ber. 8 (1938) S. 89.

Die so hergestellten Filter sollen sich durch hohe Festigkeit und eine sehr glatte Oberfläche ohne Überlappungen und dergleichen Fehler, wie sie bei anderen Verfahren auftreten können, auszeichnen.

### 6. Herstellung von Nickelrohren.

Ebenso wie man nahtlose Rohre und Walzen auf dem Wege der Kupfergalvanoplastik erzeugt, ist dies auch durch die Anwendung der Nickelgalvanoplastik möglich, und es lassen sich die bereits früher beschriebenen Methoden sinngemäß auch hierbei anwenden. Als interessantes Anwendungsbeispiel ist hier die Herstellung dünner Nickelrohre zu erwähnen, wie sie zur Anfertigung von Injektionsnadeln benötigt werden. Für diesen Zweck werden Drähte aus nichtrostendem Stahl von geeignetem Durchmesser in dem Nickelgalvanoplastikbad mit der erforderlichen Nickelschicht versehen und diese in Form nahtloser Röhrchen von der Unterlage abgezogen.

### 7. Herstellung von Zahnformen.

Während sich der galvanoplastische Prozeß zur Herstellung von Gaumenplatten und sonstigen Zahnprothesen nicht in die Praxis einführen konnte, fand er zur Herstellung von Zahnformen zwecks Erzeugung künstlicher Zähne vorteilhafte Verwendung. Man bedient sich hierbei des Nickelgalvanoplastikverfahrens, wenn

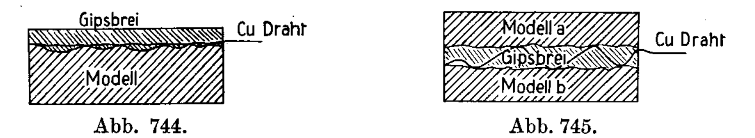



Abb. 744. Abb. 745.

auch zeitweise die Eisengalvanoplastik für diesen Zweck Verwendung fand. Die Abformung erfolgt in Gips, die fertigen Gipsmatrizen kocht man in einer Schmelze von Ceresin und Colophonium mit etwas Öl gemischt etwa 20 Minuten, läßt sie dann abtropfen und auf Handwärme erkalten. Hierauf wird die Oberfläche mit einem Brei, bestehend aus alkoholischer Bleiacetatlösung und Galvanographit, überbürstet, bis der ganze Untergrund tiefschwarz ist. Die so graphitierten Matrizen überläßt man nun etwa 1 Stunde der Einwirkung von Schwefelwasserstoffdämpfen, laugt in Wasser aus und legt sie etwa $^1/_2$ Stunde in zirka 40proz. Spiritus. Im Anschluß daran schlägt man im sauren Kupfergalvanoplastikbad eine dünne Kupferschicht von etwa 0,1 mm Kupfer auf der Oberfläche nieder. Hat man in dieser Weise zwei Modelle mit dem dünnen Kupferüberzug versehen, so schneidet man die Ränder der Kupfergalvanos zurecht, legt auf die verkupferte Seite des einen Modelles einen wellig gebogenen Kupferdraht, gießt auf die beiden verkupferten Seiten der Modelle einen steifen Gipsbrei und drückt die beiden Modelle aufeinander (Abb. 744 und 745). Nach dem Erstarren trennt man durch Einsetzen einer Messerklinge die ursprünglichen Modelle *a* und *b* und erhält auf diese Weise ein von zwei Seiten zu reproduzierendes Kupfermodell mit einer Gipszwischenschicht, das nach dem Entfetten und Herstellung einer Trennungsschicht zur galvanoplastischen Reproduktion in das heiße Nickelbad eingehängt wird. Nachdem zum Schluß die dünne Kupferschicht von den erhaltenen Nickelgalvanos abgezogen ist, erhält man zwei gebrauchsfertige Gießformen in Nickel.

# 4. Eisengalvanoplastik.

## I. Die Abscheidung starker, duktiler Eisenschichten.

### 1. Eisenbäder.

Die bisher beschriebenen galvanoplastischen Verfahren waren im großen und ganzen auf die Benutzung der Kupfer- oder Nickelniederschläge aus sauren Bädern beschränkt. Kupfer als weiches Metall, das nur durch Druckäußerungen zu einiger Härte und Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Beanspruchungen gebracht werden kann, hat sich für viele Zwecke zufolge seiner chemischen Eigenschaften als nicht geeignet erwiesen. Die Nickelgalvanoplastik liefert zwar wesentlich härtere Niederschläge, gestattet jedoch keine weitgehende Anwendungsmöglichkeit wegen der hohen Kosten des niedergeschlagenen Metalles. Das Streben der Galvanoplastik war deshalb schon lange darauf gerichtet, das Eisen für galvanoplastische Zwecke heranzuziehen. Es war jedoch bis zur Erfindung der Abscheidbarkeit duktilen Eisens auf elektrolytischem Wege durch F. FISCHER[1]) nur das Bad nach KLEIN bekannt. Dieser setzte sein Bad zusammen aus

| | |
|---|---|
| Eisenvitriol . . . . . . . . . . . | 280 g/l |
| Magnesiumsulfat . . . . . . . . . | 250 g/l |
| Stromdichte . . . . . . . . . . . | 0,1 A/dm² |
| Badspannung ($l = 15$ cm) . . . . . | 0,25 V |
| Spez. Badwiderstand . . . . . . . | 2,01 Ω · dm |
| $p_H$-Wert . . . . . . . . . . . . | 5,8–6,2 |
| Badtemperatur . . . . . . . . . . | 18° |
| Stromausbeute . . . . . . . . . . | 98%. |

Die zulässige Stromdichte beträgt also nur 0,1 A/dm², so daß man für 1 mm Niederschlagsstärke in diesem Bad eine Zeit von fast 33 Tagen zu 24 Stunden braucht. Das aus diesem Bad resultierende Eisen ist zwar biegsam, doch kann es wegen der Langsamkeit seiner Niederschlagsarbeit nur für besondere Zwecke, wie zum „Verstählen“ von Galvanos oder Druckplatten, verwendet werden.

Es ist aber interessant, daß aus diesem Elektrolyten ein verhältnismäßig wasserstoffarmes Elektrolyteisen abgeschieden werden kann. Die Abscheidungspotentiale für Fe und H liegen sehr dicht nebeneinander, und deshalb zeichnen sich im allgemeinen die aus schwach angesäuerten Elektrolyten abgeschiedenen Eisenniederschläge durch einen Gehalt an Wasserstoff aus, der dem Eisen eine bedeutende Härte und Sprödigkeit verleiht. Das Volumen des in diesen Eisenniederschlägen enthaltenen Wasserstoffes übersteigt nicht selten das 10- bis 20fache des Volumens des abgeschiedenen Eisens. Durch diesen Wasserstoff treten im Niederschlag ganz bedeutende Spannungen auf, die ihn zum Zerreißen und Abblättern in Form von Schuppen bringen. Durch Erhitzen auf Rotgluttemperatur entweicht der Wasserstoff größtenteils, eine vollständige Austreibung ist aber erst bei etwa 750° möglich.

Mit dem KLEINschen Bade wurden mehrfach Untersuchungen angestellt.

S. MAXIMOWITSCH[2]) gab eine ausführliche Beschreibung über das in der St. Petersburger Druckerei für Anfertigung russischer Wertpapiere verwendete KLEINsche „Stahlbad“ und schreibt dem in diesem Bade sich stets aufs neue bildenden Ferrobicarbonat die Wirkung zu, duktiles Eisen bei der Elektrolyse zu geben. Stellt man sich aber Ferrobicarbonat in größeren Mengen her und verwendet es als Elek-

[1]) Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig: DRP. 212994 vom 4. 11. 1908 und Zusatzpatent 228893.

[1]) Z. Elektrochem. 11 (1905) S. 52/3.

trolyt neben den anderen im KLEINschen Bade enthaltenen Salzen, so kann man niemals duktiles Elektrolyteisen erhalten. Der Grund, warum aus dem nach KLEINS Vorschrift angesetzten Eisenbad duktiles Eisen erhalten werden kann, liegt nach Ansicht des Verfassers darin, daß in diesem Bade der Überspannung Rechnung getragen wird. Es können sich hier die Wasserstoffblasen mit Leichtigkeit entwickeln, während der Wasserstoff bei anderen gebräuchlichen kalten Bädern gar nicht bis zur molekularen Abscheidung in Gasform gelangen kann, sondern mit dem sich abscheidenden Eisen zusammen ausfällt, sich damit legiert und das Eisen dadurch hart und spröde macht.

Einen anderen Weg zur Herstellung von geschmeidigem Eisen auf elektrolytischem Wege schlugen H. PLAUSON und G. TISCHTSCHENKO, St. Petersburg[1]), ein, indem sie als Elektrolyten die leichtlöslichen Doppelsalze der Type $FeNaCl_3$ oder $Fe_2MgCl_6$ als wirksamen Bestandteil benutzten.

Patentanspruch 1:

„Verfahren zur Herstellung von geschmeidigem Eisen auf elektrolytischem Wege, dadurch gekennzeichnet, daß als Elektrolyt zusammengesetzte (doppelte) Ferrosalze verwendet werden und die Elektrolyse bei Temperaturen zwischen 50 bis 70° C ausgeführt wird, wobei der Elektrolyt mittels Säuren mit einfachen oder komplexen Anionen oder mit sauren Salzen der Alkalimetalle oder mit solchen sauren Salzen, die ein komplexes Anion besitzen, angesäuert wird."

(Weitere 3 Patentansprüche.)

Man hat auch versucht, heiße Eisenvitriollösungen zur Erzeugung elektrolytischer Eisenniederschläge zu benutzen, ein Verfahren, das sich M. SCHLÖTTER, Berlin-Wilmersdorf[2]), hat schützen lassen.

Der Patentanspruch lautet:

„Verfahren zur elektrolytischen Darstellung des Eisens aus Ferrosulfatlösungen bei Temperaturen bis zur Siedehitze, gekennzeichnet durch die Verwendung einer sauren Ferrosulfatlösung als Elektrolyten."

Von dem gleichen Erfinder stammt der Vorschlag, für diesen Zweck Eisenperchloratlösung zu benutzen[3]).

Der Vollständigkeit halber sei ferner noch genannt das Verfahren der Pyrene Manufacturing Company, Newark[4]), die einen Elektrolyten aus Ferrosulfat, Fluorwasserstoffsäure und Natriumfluorid bei einer Temperatur von 70°, einer $p_H$-Zahl von 3,0–5,0 und einer Stromdichte von 15–30 A/dm² verwendet.

## 2. Einfluß der Temperatur bei Eisenbädern.

Erwärmt man Eisensalzlösungen auf etwa 60–70°, so wird dadurch insofern eine Besserung der Verhältnisse erzielt, als es gelingt, die zulässigen Stromdichten bedeutend zu steigern, so daß sich damit bereits praktisch arbeiten läßt, da bei den erhöhten Stromdichten die Niederschläge in kurzer Zeit eine namhafte Dicke erreichen. Verfasser empfiehlt beispielsweise folgenden recht brauchbaren Elektrolyten:

| | |
|---|---|
| Eisenvitriol | 300 g/l |
| Glaubersalz, krist. | 140 g/l |
| Stromdichte | 0,5 A/dm² |
| Spannung ($l = 15$ cm) | 1 V |
| $p_H$-Wert | 3,2–3,5 |
| Temperatur | 18° |
| Stromausbeute | 95%. |

[1]) DRP. 252875 vom 15. 6. 1911.
[2]) DRP. 309271 vom 1. 12. 1917.
[3]) DRP. 305156 vom 4. 8. 1917 und Zusatzpatent 309164.
[4]) A.P. 2118395 vom 24. 5. 1938.

Man säuert den Elektrolyten mit Schwefelsäure an, und zwar bis zu einem Gehalt von 0,2%, wobei sich rotes Kongopapier deutlich blauviolett färbt. Durch diesen Gehalt an freier Säure wird die Hydrolyse des Ferrosulfates zu Eisenhydroxyd vermieden, und die Lösung bleibt klar. Auch das Einleiten gasförmiger Kohlensäure ist zu empfehlen, weil dadurch das Entweichen des Wasserstoffes in Form von Gasblasen erleichtert und der Wasserstoffgehalt des Niederschlages verringert wird.

Auf planen Flächen einseitig niedergeschlagen, neigen die Niederschläge aus diesem Elektrolyten noch immer zum Abplatzen; mindestens werden die metallischen Kathoden durch die Tendenz der Niederschläge, sich zu krümmen, an den Rändern verzogen, sie biegen die Ränder in der Richtung zu den Anoden und behalten diese Deformation nach dem Ablösen von den Kathoden bei. Ein Ausrichten ist nur nach erfolgtem Ausglühen möglich, da sie durch den aufgenommenen Wasserstoff so spröde sind, daß sie beim Geradebiegen zerbrechen würden. Dieser Elektrolyt würde also nur für in sich geschlossene Niederschläge in Frage kommen.

Durch das Verfahren von E. Merck, Darmstadt[1]), wurde ein wesentlicher Fortschritt in der Galvanoplastik des Eisens erzielt. Hierbei werden reine Eisenchlorürlösungen bei Temperaturen von etwa 70° verwendet. Merck arbeitete mit 1 A/dm² und erzeugte Niederschläge bis zu mehreren Millimetern Dicke.

Will man aber nach diesem Verfahren großflächige Niederschläge herstellen, so beobachtet man, daß bei etwa 1 mm Dicke der Niederschlag an den Rändern reißt und von der Kathode abrollt.

Wie bereits eingangs erwähnt, ist es erst F. Fischer gelungen, einen Eisenelektrolyten zu finden, der diese Mängel vermeidet. Dieser Elektrolyt besteht in der Hauptsache aus Eisenchlorür, mit einem Zusatz hygroskopischer Salze, wie Ammoniumchlorid, Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Calciumchlorid, Magnesiumchlorid, Aluminiumchlorid usw.

Die Patentschrift führt beispielsweise folgende Zusammensetzung an:

Eisenchlorür . . . . . . . . . . . . 450 g
Calciumchlorid . . . . . . . . . . . 500 g
Wasser . . . . . . . . . . . . . . . 750 cm³.

Die Stromverhältnisse sind infolge des geringen spezifischen Widerstandes der Lösung ungemein günstig, wie nachstehende Tabelle zeigt, in welcher die zueinandergehörigen Badspannungen und Stromdichten bei den verschiedenen Elektrodenentfernungen angeführt sind. In der letzten Kolonne befinden sich die Zeiten, die nötig sind, um bei den angegebenen Stromdichten eine Niederschlagsdicke von 1 mm zu erzielen.

| Angewandte Stromdichte | Erforderliche Badspannung in V bei einer Elektrodenentfernung von | | | Erforderliche Zeit für 1 mm Niederschlagsstärke |
|---|---|---|---|---|
| A/dm² | 5 cm | 10 cm | 15 cm | h, m |
| 3 | 0,45 | 0,90 | 1,35 | 26 h |
| 4 | 0,60 | 1,20 | 1,80 | 19 ,, 30 m |
| 5 | 0,75 | 1,50 | 2,25 | 15 ,, 35 ,, |
| 6 | 0,90 | 1,80 | 2,70 | 13 ,, |
| 7 | 1,05 | 2,10 | 3,15 | 11 ,, 20 ,, |
| 8 | 1,20 | 2,40 | 3,60 | 9 ,, 40 ,, |
| 9 | 1,35 | 2,70 | 4,05 | 9 ,, |
| 10 | 1,50 | 3,00 | 4,50 | 7 ,, 45 ,, |

[1]) DRP. 126839 vom 2. 12. 1900.

Die vorgenannten Stromverhältnisse gelten nur dann, wenn ohne Anodenschutzhülle oder Diaphragma gearbeitet wird. Verwendet man ein Diaphragma, so kommt zur obigen Badspannung noch der Spannungsabfall hinzu, welchen der Strom beim Durchgang durch das Diaphragma erfährt. Das Bad muß stets schwach sauer gehalten werden, und zwar wird verdünnte Salzsäure 1:10 in dem Maße zugesetzt, als diese infolge der Erwärmung der Lösung und durch Neutralisation der freien Säure durch die Anoden aus dem Elektrolyten verschwindet. Wird das Bad nicht laufend angesäuert, so bilden sich basische Eisensalze, wodurch die Bildung von Ferrichlorid begünstigt wird. Bildet sich letzteres in beträchtlicher Menge, was bei der konzentrierten Lösung leicht geschieht, so wird dadurch die Stromausbeute an der Kathode verringert, weil ein Teil des kathodisch abgeschiedenen Eisens zur Reduktion des Eisen-(3)-chlorids zu Eisen-(2)-chlorid verwendet wird. Diese Reduktion kann unter ungünstigen Umständen soweit gehen, daß der Kathodenniederschlag löcherig wird und sogar die Kathoden angegriffen werden. Die Lösung wird am besten auf einer $p_H$-Zahl von 2,9–3,3 gehalten.

Das Vorhandensein basischer Salze im Elektrolyten zeigt sich durch gelbbraune Flocken in der Lösung an, die dann anstatt der normal sattgrünen Farbe einen schmutziggelben Ton annimmt. Sobald solche trübende Flockenausscheidung überhand nimmt, wachsen die Kathodenniederschläge auf der ganzen Fläche der Kathode zu spießigen Knospen aus, wodurch das gleichmäßige Dickenwachstum der Niederschläge gestört wird. Fremdmetalle in der Lösung wirken nur dann schädlich, wenn sie im Vergleich zum Eisen edler sind. Ist die Lösung genügend sauer, so fällt z. B. Zink kaum aus, jedoch elektronegative Metalle, wie Kupfer, selbst Silber, stören die glatte Abscheidung des Eisens, da die Chlorüre und Chloride dieser Metalle mit dem Eisenchlorür Doppelsalze bilden, die bei der hohen Konzentration des Bades nach dem Typus der komplexen Salze dissoziiert sind. Aus solchen komplexen Salzlösungen wird das edlere Metall, z. B. Kupfer oder Silber, durch das Eisen nicht gefällt, gelangt also in die Lösung und wird kathodisch niedergeschlagen. Solche Niederschläge reißen stets auf, und das abgeschiedene Eisen ist für technische Zwecke unbrauchbar.

### 3. Die Badbehälter für die Eisenplastikbäder und ihre Erwärmung.

Das Erwärmen der Lösung geschieht in säurebeständig emaillierten Eisenwannen durch indirekte Feuerung. Eine regulierbare Gas- oder Ölfeuerung verdient den Vorzug vor der weniger leicht regulierbaren Kohlenfeuerung. Kleinere Bäder, in Behältern aus Porzellan oder geschmolzenem Quarz, sollen indirekt mittels Ölbades erwärmt werden. Größere Bäder können aus säurefestem Beton gemauert und im Innern mit säurefesten Steinen ausgekleidet werden. Als Badbehälter können ferner starkwandige geschweißte Eisenwannen (etwa 10 mm Wandstärke) benutzt werden, die durch einen mit Glycerin gefüllten Doppelmantel beheizt werden. Da jedoch von dem stark salzsauren Elektrolyten das Eisen angegriffen wird und die Wannen nur eine kurze Lebensdauer haben würden, hängt man etwa 5 mm starke Eisenbleche vor die Wannenwände. Diese Eisenbleche werden natürlich allmählich aufgelöst, lassen sich aber bequem erneuern und haben den Vorteil, daß sich der Elektrolyt zwischen Wannenwand und Schutzblech neutralisiert, so daß die Behälterwand auf diese Weise für eine längere Dauer geschützt ist. Man kann ferner säurefest emaillierte Wannen benutzen, die durch zwei oder mehrere durch die Wände hindurchgehende emaillierte Rohre mit Dampf beheizt werden. In einem Berliner Druckereibetrieb benutzt man als Behälter für das Eisenplastikbad gußeiserne, innen emaillierte Wannen, die an jeder Seite am Boden runde Öffnungen mit einer flanschartigen Verstärkung besitzen, in die zuckerhut-

förmige, emaillierte Heizkörper eingesetzt und flüssigkeitsdicht mit der Wanne verschraubt werden. Die gemeinsame Dampfzuleitung für diese Einsätze geht bis zur Spitze der Einsätze, so daß eine rasche Anheizung der Wanne ermöglicht wird. Werden Dampfschlangen aus Eisen oder säurebeständigen Eisenlegierungen benutzt, so müssen diese kathodisch polarisiert werden, damit sie nicht zu rasch zerstört werden. Man schließt zu diesem Zwecke die Heizschlange über einen besonderen Widerstand an die negative Stromleitung an und wählt den Stromzufluß zur Heizschlange derart, daß sie sich etwas mit Eisen überzieht. Sollte der Eisenüberzug nach einiger Zeit der Benutzung zu stark geworden sein, so wechselt man sie gegen eine billig herzustellende neue aus.

Wir haben gelegentlich der Besprechung des JOULEschen Gesetzes[1]) gesehen, wie der durch einen Elektrolyten gehende Strom denselben erwärmt. Bei den hohen Stromdichten, die beim Eisenbad Verwendung finden, läßt sich nun der Betrieb leicht so einrichten, daß der größte Teil des durch Ausstrahlung entstehenden Wärmeverlustes durch JOULEsche Wärme ersetzt wird, so daß die Wärmezufuhr von außen auf ein Mindestmaß beschränkt wird.

G. v. TISCHENKO machte den Vorschlag, die Erwärmung des Elektrolyten durch heizbare Kathoden vorzunehmen[2]). An sich ist dieser Weg ohne weiteres denkbar, doch ist das Auswechseln der Kathoden recht umständlich und zeitraubend. Wenn man die Außenwände der Badgefäße gut wärmeisolierend schützt, so bleibt nur die Badoberfläche noch als Wärmestrahlungsfläche übrig, und um auch diese Fläche noch tunlichst zu schützen, könnte man bei Objekten, die lange Zeit im Bade bleiben, eine Deckschicht von Paraffin, Ceresin oder dergleichen anwenden, die auf den Elektrolyten keinerlei chemische Wirkung hat, aber gleichzeitig den Luftzutritt abschließt, die Oxydation der Lösung durch Luftsauerstoff verhindert und das Verdampfen gasförmiger Salzsäure und ihr nutzloses Entweichen hemmt. Die Räume, in denen mit diesen Eisenbädern gearbeitet wird, müssen gut ventiliert und von allen maschinellen Einrichtungen getrennt sein. Außerdem sollen über den Wannen Dunsthauben angebracht sein, die in gut ziehende Kamine münden, damit nicht das Bedienungspersonal in Mitleidenschaft gezogen wird. Man kann natürlich auch die Wannen, ähnlich wie bei einem Abzug in Laboratorien oder bei Gelbbrennanlagen üblich, vollständig mit verglasten Wänden, mit Schiebefenstern an den Bedienungsstellen umschließen, und einen Exhaustor zum Absaugen der Baddünste vorsehen.

### 4. Eigenschaften des Elektrolyteisens[3]).

Wie bereits erwähnt, enthält jedes elektrolytisch niedergeschlagene Eisen etwas Wasserstoff in Form seines Eisenhydrids ($FeH_2$).

Durch Ausglühen läßt sich dieser Wasserstoff vollkommen und ohne Veränderung der Form des Eisenniederschlages entfernen.

Die Brinellhärte des aus dem FISCHERschen Elektrolyten abgeschiedenen Eisens (ungeglüht) schwankt je nach seinem Wasserstoffgehalt zwischen 130 und 180, erreicht also fast die Stahlhärte. Nach dem Ausglühen ist diese Härte auf 55 herabgesunken, kommt also in diesem Falle der Härte des Aluminiums und geglühten Kupfers gleich. Durch Walzen, Hämmern, Strecken usw. steigt die Härte und kann leicht wieder bis zur Stahlhärte gesteigert werden, sinkt aber durch Glühen stets wieder auf 55 herab.

[1]) Siehe S. 16.

[2]) DRP. 270657 vom 10. 3. 1912.

[3]) W. PFANHAUSER: Eisen (SV.). S. 237/40.

Der chemische Reinheitsgrad ist außerordentlich hoch, es sind nur Spuren von Verunreinigungen im Elektrolyteisen vorhanden, wie sich aus den nachstehenden Zahlen ergibt:

100 Teile Eisen enthalten:

| | |
|---|---|
| 99,9950% | Eisen |
| 0,0001% | Kohlenstoff |
| 0,0001% | Schwefel |
| 0,0002% | Phosphor |
| 0,0001% | Silicium |
| 99,9955% | (Rest Verschiedenes). |

Das spezifische Gewicht des Elektrolyteisens ist 7,71, sein Schmelzpunkt liegt bei 1650°. Es legiert sich leicht mit anderen Metallen, läßt sich daher leicht löten und schweißen. Dank seiner Legierbarkeit und infolge der hohen Temperatur bei seiner Abscheidung wächst es, wenn keine Trennungsschicht angewendet wurde, auf der metallischen Kathodenfläche fest, besonders auf solchen Metallen, welche einen niedrigen Schmelzpunkt besitzen.

Das Elektrolyteisen läßt sich leicht bearbeiten, emaillieren, mit dem Messer schneiden, man kann es in der Kälte auswalzen, auch läßt es sich schmieden. Es läßt sich andererseits außer durch den Walzprozeß auch durch Anwendung der bekannten Härtemittel, durch Aufnahme von Kohlenstoff im ganzen oder auch nur an bestimmten Stellen beliebig härten.

Die nachstehende Tabelle zeigt die Härte (nach BRINELL) einiger anderer Stoffe im Vergleich zum Elektrolyteisen:

| | |
|---|---|
| Diamant (roh geschätzt) | 2500 |
| Stahl, hart | 500 |
| Stahl, mittel | 360 |
| Stahl, weich | 280 |
| Messing, geglüht | 107 |
| Kupfer, geglüht | 95 |
| Gold | 97 |
| Silber | 91 |
| Aluminium | 52 |
| Schwedisches Eisen, geglüht | 105 |
| Elektrolyteisen, ungeglüht | 92 |
| Elektrolyteisen, geglüht | 55 |

Es geht hieraus hervor, daß sich das Elektrolyteisen nicht nur zu den feinsten Drähten ziehen läßt, sondern daß auch dort, wo eine große Dehnbarkeit neben Elastizität verlangt wird, Elektrolyteisen geeignet ist.

Das spezifische Leitvermögen liegt ziemlich hoch im Vergleich zum gewöhnlichen Eisen und Stahl und beträgt 10,5 (Kupfer = 55–60). Höchst interessant und wertvoll sind die magnetischen Eigenschaften. Die maximale Permeabilität liegt bei 23000, wobei $\mathfrak{B}$ = etwa 10000 ist. Die Hysteresisschleife wird äußerst schmal, da die Koerzitivkraft nur $H = 0{,}15$–$0{,}2$ Gauß ist. Speziell bei dünnen Blechen treten die wertvollen magnetischen Eigenschaften ganz besonders deutlich zutage, indem die Wattverlustziffer im Vergleich zu den handelsüblichen Dynamo- und Transformatorenblechen gering ist. Im Anschluß hieran dürfte ein von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Berlin ausgegebener Bericht aus dem Jahre 1919[1]) von Interesse sein:

„Da das Elektrolyteisen infolge seiner unerreichten chemischen Reinheit und der hierdurch bedingten guten magnetischen Eigenschaften für die Elektrotechnik eine erhebliche

[1]) Z. Elektrochem. 27 (1921) S. 327/8.

Bedeutung zu gewinnen scheint, wurde eine eingehendere Untersuchung über die Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von der thermischen Behandlung mit einer Anzahl von Proben begonnen, welche teils von Griesheim-Elektron[1]), teils von HERAEUS, Hanau zur Verfügung gestellt waren; auch ein kleiner Streifen einer vor etwa 12 Jahren durch FR. FISCHER hergestellten Probe wurde mit in den Kreis der Untersuchung einbezogen und hat sich immer noch als unübertroffen erwiesen. Die von den beiden anderen Firmen gelieferten Proben befanden sich teils noch in dem ursprünglichen, infolge des H-Gehaltes außerordentlich spröden und magnetisch harten Zustand, teils waren sie schon von den Firmen vorgeglüht, mechanisch bearbeitet oder zu Blech ausgewalzt worden. Besonderes Interesse beanspruchten die von der Firma Heraeus gelieferten Proben, welche durch einen Schmelzprozeß im Vakuum bereits weitestgehend entgast und dann teilweise sogar im Vakuum in die Form zylindrischer Stäbe gegossen worden waren, während ein anderer Teil diese Form erst nachträglich durch Auswalzen erhalten hatte. Auch der Einfluß der chemischen Beschaffenheit der verschiedenen Schmelztiegel wurde dabei in Rücksicht gezogen; ebenso wurde der eventuelle Einfluß der Korngrößen an der Hand der Schliffbilder ständig, aber bis jetzt ohne wesentlichen Erfolg kontrolliert.

Die Versuche sind noch nicht beendigt, lassen aber erkennen, daß man es mit einem durchaus erstklassigen Material zu tun hat, welches indessen immerhin nach Herkunft und Behandlung noch ziemlich erhebliche Verschiedenheiten aufweist. Die früher bei einigen Proben gefundene Abhängigkeit der Neigung der Magnetisierungskurve von der Abkühlungsgeschwindigkeit ließ sich hier in keinem Falle mit voller Sicherheit feststellen, dagegen gelang es mehrfach, wieder eine außerordentlich niedrige Remanenz und Koerzitivkraft zu erzeugen, deren letztere im allgemeinen zwischen 0,1 und 0,35 Gauß schwankte."

## 5. Betriebsvorschrift für heiße Eisenplastikbäder.

Obwohl die beim Arbeiten mit heißen Eisengalvanoplastikbädern zu beachtenden Punkte bereits vorher kurz angedeutet wurden, sei nachstehend nochmals das Wichtigste für die Erzielung einwandfreier Niederschläge zusammengefaßt:

Die Lösung muß stets schwach sauer gehalten werden, was durch zeitweiliges Zusetzen von verdünnter Salzsäure 1:10 erreicht wird. Durch die Erwärmung der Lösung werden die Anoden rasch angegriffen, und dadurch stumpft sich der stets zu erhaltende geringe Überschuß an freier Säure leicht ab. Die Lösung muß immer klar dunkelgrün sein. Ein zu kleiner Gehalt an freier Salzsäure macht sich dadurch bemerkbar, daß die Lösung ein schmutzig rostgelbes Aussehen annimmt — die Lösung ist dann trübe. Solche Lösungen verursachen löcherige Niederschläge, die leicht zu knospigen Auswüchsen neigen. Man muß stets verhüten, daß sich unlösliche Bestandteile im Bade befinden, denn diese gelangen auch an die Kathode und wachsen dort mit ein, wobei sich rauhe Niederschläge ergeben. Man achte deshalb stets auf

a) klare dunkelgrüne Lösung,
b) schwach saure Lösung,
c) reine Lösung, die frei von Schmutz ist.

Die Reaktion des Bades muß deshalb stets schwach sauer gehalten werden. Blaues Lackmuspapier muß sich in der Lösung deutlich rot, rotes Kongopapier nicht dunkelblau, sondern nur braun färben, entsprechend einem $p_H$-Wert von 2,9–3,3.

Die Temperatur soll, wenn man biegsame Eisenniederschläge erhalten will, auf etwa 95° gehalten werden; das Sieden der Lösung ist zu vermeiden.

Bei der genannten Temperatur ist die Verdampfung des Lösungswassers noch mäßig. Man soll aber nicht zuviel Wasser verdampfen lassen, sondern etwa stündlich das fehlende Quantum destilliertes oder kalkfreies Trinkwasser zusetzen. Will man die Lösung von Zeit zu Zeit filtrieren, so erfolgt dies, solange die Lösung warm ist. Man filtriert durch keramische Filter oder Glastrichter unter Zuhilfenahme

[1]) Nach dem Verfahren der Langbein-Pfanhauser Werke A. G. — D. Verf.

von Filtrierpapier, nicht durch Filtriertücher. Die hauptsächlichen Verunreinigungen der Lösung durch feste Substanzen rühren von den Anoden her.

Trotzdem das Eisenplastikbad nach F. FISCHER die Anwendung von Stromdichten bis 20 A/dm² gestattet, ist es im allgemeinen üblich, mit Stromdichten von 3–4 A/dm² zu arbeiten, besonders wenn es sich um die Erzielung sehr dicker Niederschläge von mehreren Millimetern Stärke handelt.

Nachstehende Tabelle zeigt, unter Zugrundelegung eines spezifischen Gewichtes von 7,41 bei 100% Stromausbeute, die Schichtstärken, die sich bei verschiedenen Stromdichten in dem heißen Eisengalvanoplastikbad erhalten lassen:

| Zeit | Stromdichte 1 A/dm² | | Stromdichte 3 A/dm² | | Stromdichte 5 A/dm² | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Auflage | Schichtstärke | Auflage | Schichtstärke | Auflage | Schichtstärke |
| min | g/m² | μ | g/m² | μ | g/m² | μ |
| 5 | 8,7 | 1,1 | 26,1 | 3,4 | 43,4 | 5,6 |
| 10 | 17,4 | 2,2 | 52,2 | 6,8 | 87,0 | 11,3 |
| 15 | 26,0 | 3,4 | 78,0 | 10,1 | 130,0 | 16,9 |
| 20 | 34,7 | 4,5 | 104,2 | 13,5 | 173,6 | 22,5 |
| 25 | 43,4 | 5,6 | 130,2 | 16,8 | 217,0 | 28,1 |
| 30 | 52,1 | 6,8 | 156,3 | 20,2 | 260,5 | 33,8 |
| 45 | 78,2 | 10,1 | 234,6 | 30,5 | 391,0 | 50,6 |
| 60 | 104,2 | 13,5 | 312,6 | 40,5 | 521,0 | 67,5 |
| 75 | 130,2 | 16,9 | 390,6 | 50,7 | 651,0 | 84,4 |
| 90 | 156,3 | 20,2 | 468,9 | 60,6 | 781,5 | 101,3 |
| 120 | 208,4 | 27,0 | 625,2 | 81,0 | 1042,0 | 135,0 |
| 150 | 260,5 | 33,7 | 781,5 | 101,1 | 1302,5 | 168,8 |
| 180 | 312,6 | 40,5 | 937,8 | 121,5 | 1563,0 | 202,6 |

**6. Anoden für Eisenplastikbäder.**

Als Anoden für Eisenplastikbäder soll ein möglichst reines, kohlenstoff- und schwefelarmes Schmiedeeisen verwendet werden, Gußeisen ist durchaus ungeeignet, führt zu einer raschen Verschlammung des Elektrolyten und liefert ein unreines, kohlenstoffreiches Elektrolyteisen. Wenn auch nach F. FOERSTER[1]) aus technisch reinem Eisen durch elektrolytische Übertragung kein absolut kohlenstofffreies Eisen erhalten wird, so ist der Gehalt an Kohlenstoff, der nach FOERSTER vermutlich in Gestalt einer aus dem Kohlenstoff des Anodeneisens entstehenden kolloidalen Verbindung in das Elektrolyteisen übergeht, außerordentlich gering und beträgt, wie aus der früher angegebenen Analyse hervorgeht, nur ein Zehntausendstel Prozent. Eingehende Untersuchungen über die aus dem Anodeneisen auf das Kathodenmaterial übergehenden Verunreinigungen finden sich in der Arbeit von A. MÜLLER[2]), in der u. a. die Reinheit des Elektrolyteisens nach ein- und mehrmaliger Raffination bestimmt wurde.

Von wesentlicher Bedeutung sind die aus den Anoden in das Elektrolyteisen übergehenden Fremdstoffe für die magnetischen Eigenschaften des Elektrolyteisens, auf deren Bedeutung für die Praxis bereits hingewiesen wurde. Eine ausführliche Arbeit darüber hat A. HOLTZ[3]) in dem Laboratorium von F. FISCHER ausgeführt.

Um die Verunreinigungen des Bades durch Anodenschlamm, der sich stets beim Auflösen der Anoden bildet, möglichst zu beschränken, empfiehlt es sich,

[1]) Beiträge (SV.).
[2]) Diss. Aachen 1909 (SV.). — [3]) Diss. Berlin 1911 (SV.).

Anodensäcke aus Asbest zu verwenden. Die Asbestsäcke müssen von Zeit zu Zeit erneuert werden. Vorteilhaft in manchen Fällen ist es, die Asbestsäcke durch Abbrennen mit einer alkoholischen Kopallösung oder durch Tauchen in eine Wasserglaslösung zu härten.

### 7. Fehlerhafte Niederschläge.

| Erscheinung: | Ursache: |
|---|---|
| Niederschlag wird brüchig; | Lösung war zu kalt oder durch falsche Zutaten unbrauchbar geworden. |
| Niederschlag wird brüchig; | Lösung war nicht klar oder zu sauer. |
| Knospige Auswüchse auf der Fläche; | Lösung war nicht klar, sondern durch Anodenschlamm u. dgl. verschmutzt. Schadhaft gewordene Anodenumhüllung. |
| Niederschlag zeigt starke Wucherungen an den Rändern; | Anwendung zu hoher Stromdichte bzw. zu großer Anodenfläche im Vergleich zur Kathodenoberfläche. |

Ebenso wie bei der Nickelgalvanoplastik fand Verfasser, daß sich bei Unterbrechungen der Elektrolyse, besonders in warmer Lösung, jedesmal eine neue Schicht bildet, welche auf der darunter befindlichen nicht haftet. Beim Abheben solcher Eisenniederschläge, die mehrmals unterbrochen wurden, spaltet sich der Niederschlag in ebenso viele Schichten, als Unterbrechungen stattgefunden hatten. Der Vorschlag G. LANGBEINS[1]), die Elektrolyse im erwärmten Elektrolyten zeitweilig zu unterbrechen, kann daher vom Verfasser nicht gutgeheißen werden. Wenn KLEIN die Stahlniederschläge (die er im kalten Elektrolyten erzeugte) zeitweilig aus dem Bade nahm und mit einem kräftigen Wasserstrahl behandelte, um die anhaftenden Gasblasen zu entfernen, so geschah dies wohl mit der Absicht, den Niederschlag tunlichst glatt, d. h. ohne Warzen zu erhalten, weil durch die anhaftenden Gasblasen Unebenheiten und die bekannten Warzen mit nach oben gekehrter Spitze entstehen. Der Wasserstoffokklusion kann man hingegen nur dadurch entgegenarbeiten, daß man solche Bedingungen schafft, bei denen eine Entladung von Wasserstoffionen ausgeschlossen ist.

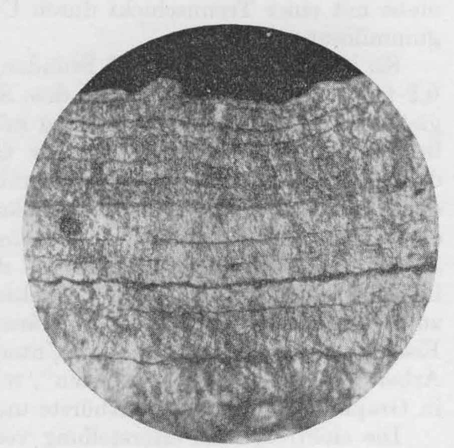


Abb. 746.

### 8. Struktur der Eisengalvanoplastikniederschläge.

Die Eisenniederschläge aus dem heißen Eisengalvanoplastikbad zeigen eine sehr feinkörnige Struktur und nicht derartig ausgesprochene Unterschiede, wie sie bei harten und weichen Nickelniederschlägen beobachtet worden sind. Im allgemeinen ist eine größere Härte und Zugfestigkeit gleichlaufend mit einer feineren Struktur des Eisenniederschlages. Die Tatsache, daß die härtesten Niederschläge bei niedrigem Säuregehalt oder hoher Stromdichte erhalten werden, bestätigt die Ansicht von MACNAUGHTAN und seinen Mitarbeitern[2]), daß die Härte des Eisenniederschlages

[1]) Elektrolytische Niederschläge (SV.). S. 539. — [2]) D. J. MACNAUGHTAN, G. E. GARDAM und R. A. F. HAMMOND: Trans. Faraday Soc. 29 (1933) S. 729/54.

veranlaßt oder begleitet ist mit dem Einschluß von Oxyden oder basischen Salzen. Diese Annahme wurde bestätigt durch die Analyse von zwei typischen Niederschlägen, von denen der härteste einen Sauerstoffgehalt von 0,015% und der weichste Niederschlag einen solchen von nur 0,005% besaß. Wie aus mikrophotographischen Aufnahmen hervorgeht[1]), ist die Struktur solcher Niederschläge völlig einheitlich. In der Praxis zeigt sich allerdings, daß die Niederschlagsbildung vielfach lamellenartig erfolgt, wie dies aus dem Schliffbild eines Eisenniederschlages, in einer Staatsdruckerei gewonnen (Abb. 746), ersichtlich ist, der bei etwa zweistündiger Niederschlagsdauer erhalten wurde. Offenbar ist durch geringfügige Störung, z. B. durch Zufließen angesäuerten Wassers und dadurch bedingte Konzentrations- und Säuregradänderungen im Elektrolyten, oder durch das Herausheben fertiger und Einsetzen neuer Matrizen diese Schichtenbildung veranlaßt worden.

## II. Praktische Anwendungen der Eisengalvanoplastik.

### 1. Herstellung von Eisengalvanos für die graphische Industrie.

Die Herstellung von Galvanos aus Eisen anstatt aus Kupfer oder Nickel hat eine besondere Bedeutung gewonnen, weil sich auf diesem Wege Druckplatten von besonderer Haltbarkeit erzeugen lassen, die auch den Vorzug bedeutend billigerer Materialkosten haben.

So werden heute in Staatsdruckereien Eisengalvanos erzeugt, mit denen Auflagen von 1,5–2 Millionen erzielt werden, ohne daß sich irgendwelche Abnutzungen an den Eisengalvanos bemerkbar machen. Als Matrizenmaterial werden allgemein Bleifolien mit oder ohne aufgewalzte Zinnauflage benutzt. Diese Matern werden auf Platten aus Steinholz oder ähnlichem widerstandsfähigem Material befestigt und meist mit einer Trennschicht durch Übergießen mit einer Guttapercha- oder Paragummilösung versehen.

Sie verbleiben etwa 2,5–3 Stunden im Bad, wobei eine Niederschlagsstärke von 0,2–0,3 mm erhalten wird. Nach dem Spülen und Trocknen folgt das übliche Hintergießen nach vorheriger Verzinnung mit einer aufgelegten Zinnfolie, wie dies früher in dem Kapitel „Hintergießen der Galvanos"[2]) bereits beschrieben wurde. Vor dem Verzinnen und Hintergießen muß man jedoch erst eine leichte Verkupferung der Rückseite der Galvanos vornehmen, was durch einfaches Überbürsten mit einer angesäuerten Kupfervitriollösung erreicht wird.

Zur Erleichterung des Abhebens des Eisenniederschlages von der Bleiprägung ist es zuweilen üblich, von der Rückseite die Bleiseite mit einer Lötlampe bis fast zum Schmelzen des Bleies zu erwärmen, wobei bei einem bestimmten Punkt die Eisenfolie sich hörbar von der Unterlage trennt. Sollte sich bei unvorsichtigem Arbeiten die Eisenfolie „verbleien", so läßt sich der Bleiüberzug mit einer weichen, in Graphit getauchten Drahtbürste unter Erwärmen mit der Lötflamme abbürsten.

Die elektrolytische Herstellung von eisernen Druckplatten wird auch in USA. in großem Umfang, und zwar zur Erzeugung von Tiefdruckplatten zum Drucken von Staatspapieren (Banknoten) ausgeführt. Wie früher bereits beschrieben, hatte man dort sehr widerstandsfähige Druckplatten durch abwechselnde Schichten von Kupfer und Nickel erzeugt, die sich sehr gut bewährten. Die einzige Schwierigkeit ergab sich nur aus der Neigung der Matrize, bei dem erforderlichen hohen Druck sich von der Stahlunterlage zu lösen. Man ist deshalb bei dem Bureau of Engra-

[1]) Ch. Kasper: J. Res. Nat. Bur. Stand. 18 (1937) S. 535/41 (RP. 991).
[2]) Siehe S. 1223.

ving and Printing nach eingehenden Versuchen von C. T. THOMAS und W. BLUM[1]) dazu übergegangen, starke Druckplatten elektrolytisch auf Eisen zu erzeugen, und zwar aus einem Bade, das etwa 3n $FeCl_2$, 2–4n $CaCl_2$ und 0,01n HCl enthält.

Gearbeitet wird mit einer Kathodenstromdichte von etwa 7 A/dm² bei einer Temperatur von etwa 90°. Die Anoden befinden sich in Alundum-Diaphragmen. Das niedergeschlagene Eisen hat eine Zugfestigkeit von etwa 4000 kg/cm² und eine Dehnbarkeit von etwa 20%. Die Elektrolyteisenplatten werden nachträglich noch verchromt[2]).

### 2. Verchromte Eisengalvanos für Banknotendruck.

Das KLEINsche Eisenbad eignet sich in Verbindung mit der Verchromung u. a. zur Erzielung widerstandsfähiger Druckplatten, z. B. für den Banknotendruck und dergleichen. Man geht hierbei in der Weise vor, daß man auf den von dem Originalstich gewonnenen positiven Kupfergalvanos zunächst in 24 Stunden Eisen elektrolytisch niederschlägt und dieses nach kurzer Vernicklung rückseitig mit Kupfer bis zur gewünschten Dicke verstärkt. Als Trennschicht dient eine dünne, durch „Anreiben" erzeugte Silberschicht, die noch leicht durch Überbürsten mit einer weichen, über Wachs abgezogenen Bürste gewachst wird. Man erhält also auf diese Weise eine Eisen-Kupferdruckplatte, die nachträglich noch etwa 30 Minuten verchromt wird, wobei mit einer Stromdichte von 10 A/dm² gedeckt und mit 7,5 A/dm² fertig verchromt wird. Hierbei muß ein möglichst hochglänzender Chromüberzug erhalten werden. Zum Einhängen der zu verchromenden Druckplatten dient ein Rahmen gemäß Abb. 747.

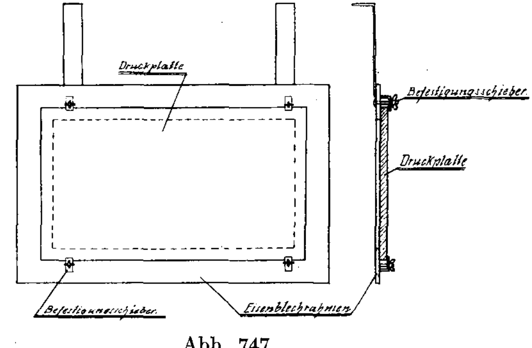


Abb. 747.

Durch die harte Eisenunterlage in Verbindung mit der harten Chromschicht werden außerordentlich widerstandsfähige, für die Erzielung hoher Druckauflagen geeignete Galvanos erzeugt.

### 3. Schallplattenmatrizen aus Elektrolyteisen.

In gleicher Weise wie zur Herstellung von widerstandsfähigen Druckplatten hat sich die Eisengalvanoplastik auch zur Herstellung von Schallplattenmatrizen bewährt. Die Originalmatrizen werden etwa 1 mm stark, die „Mutter" etwa 0,4 mm stark erzeugt. Auch hier folgt als zusätzliche Härtung und als Korrosionsschutz noch eine elektrolytische Verchromung.

### 4. Gesenke und Formen aus Elektrolyteisen.

Im allgemeinen werden Gesenke und Formen, z. B. zur Verarbeitung von plastischen Massen, Kunstharzen, Gummi und dergleichen, nach dem Anreißen oder im Kopierverfahren durch spanabhebende Bearbeitung hergestellt. Bei schwierigen Formen hat man sich mit Erfolg des elektrolytischen Weges bedient[3]).

---

[1]) Trans. Amer. electrochem. Soc. 57 (1930) S. 59/77; vgl. auch CH. KASPER: J. Res. Nat. Bur. Stand. 18 (1937) S. 535/41 (RP. 991).

[2]) E. J. DOBBS: J. Electrodepositors' techn. Soc. 14 (1937/8) S. 85/90. — [3]) A. W. BULL, J. W. BISHOP, M. H. ORBAUGH und E. H. WALLACE: Metal Ind., N. Y. 37 (1939) S. 461/4.

Abb. 748 zeigt einen Teil einer Preßform für Autoreifen, auf der man deutlich die auf elektrolytischem Wege erzeugte Eisenschicht erkennt, die rückseitig mit Aluminium hintergossen wurde. Bei der Herstellung der Form benutzt man ein Modell aus Holz, Metall, Gummi oder Modellierton und verfertigt auf galvanoplastischem Wege meist in Kupfer ein Gegenstück, von dem das Negativ auf dem Wege der Eisenplastik erhalten wird. Das in dicker Schicht erzeugte Eisengalvano wird mit Leichtmetall hintergossen oder auf Stahlplatten aufgeschweißt, läßt sich nachträglich härten und ergibt nach sorgfältigem Polieren der Oberfläche eine vorzüglich geeignete Form.

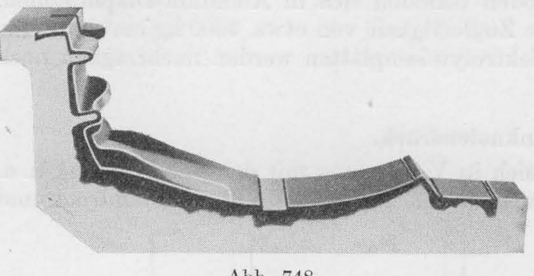


Abb. 748.

**5. Prägeplatten zur Herstellung künstlicher Narbungen und Maserungen.**

Bekanntlich werden in großem Maßstabe Prägeplatten zum Prägen von Leder aus Kupfer elektrolytisch hergestellt. Da das weiche Kupfer jedoch für hohe Preßdrucke zu wenig widerstandsfähig ist, hat man mit Erfolg die Eisengalvanoplastik für diesen Zweck herangezogen. Man prägt das Ausgangsmaterial, z. B. Leder, grobes Leinen oder andere Textilien in Guttapercha, erzeugt von diesem Abdruck nach dem Graphitieren ein Negativ auf dem Wege der Kupfergalvanoplastik, von dem nach dem Vernickeln das Positiv in Nickel-Eisen hergestellt wird. Zu diesem Zwecke wird als Trennschicht ein dünner Arsen- oder Antimonniederschlag aufgetragen, hierauf eine kräftige Nickelschicht, die rückseitig im Eisengalvanoplastikbad verstärkt wird. Diese Prägeplatten sind außerordentlich haltbar und werden in der Praxis zum Prägen von Kunstseide, Baumwolle, Samt, Plüsch, von Leder und Kunstleder, Stanniol, Aluminium, Kunststoffen, Kofferpappen, Vulkanfiber, Spezialpapieren für Lampenschirme und anderem mehr benutzt.

**6. Herstellung von Formen für Gummistempel.**

Elektrolytisch erzeugte Formen haben sich für die Fabrikation von Gummistempeln besonders bewährt, weil der Schwefelgehalt der Gummimischungen auf fast alle Metalle stark korrodierend wirkt, während Elektrolyteisen völlig unempfindlich ist. Man benötigt sehr starke Matrizen, die meist in sechs- bis achttägigem ununterbrochenem Niederschlagsprozeß im heißen Eisengalvanoplastikbad bei Stromdichten von 3–5 $A/dm^2$ erzeugt werden. Um ein zu starkes Anwachsen der Ränder zu verhindern, dienen Blendstreifen aus Glas, die mit Wasserglaskitt befestigt werden.

**7. Herstellung von sogenannten Nickel-Stahl-Galvanos.**

Ähnlich wie vorher beschrieben, werden in der graphischen Industrie auch Galvanos benutzt, deren Druckfläche aus einer dünnen Nickelschicht und der eigentlichen Schicht aus elektrolytisch niedergeschlagenem Eisen besteht. Man hat diese Galvanos wegen der Härte und Widerstandsfähigkeit der Druckflächen auch als Nickel-Stahl-Galvanos bezeichnet und benutzt zu ihrer Herstellung im allgemeinen Bleiprägungen, die man in dem Spezialnickelbad zuerst mit einer harten Nickelschicht versieht und diese nachträglich im heißen Eisenplastikbad mit Eisen verstärkt. Will man von Kupferplatten Negative in „Nickelstahl" herstellen, so ver-

nickelt man zunächst die Kupferplatten nach guter Entfettung und Reinigung mit Cyankaliumlösung in einem Nickelbad etwa 20–30 Minuten lang bei 2–2,5 V Spannung. Dann hängt man die vernickelten Platten in das Arsen- oder Antimonbad, in dem die Platten solange bleiben, bis sie allseitig mit einem gleichmäßigen grauen Niederschlag versehen sind. Nach tüchtigem Abspülen hängt man in das Nickelplastikbad über, in dem bei etwa 2 V Spannung und einer Niederschlagsdauer von etwa 30–40 Minuten die als Druckfläche gewünschte kräftige Nickelschicht erzeugt wird. Hierauf werden die Platten etwa 5 Minuten lang leicht sauer oder cyanidisch verkupfert und nach erneuter Abspülung zwecks Verstärkung in das Stahlplastikbad übergehängt, in dem sie je nach der gewünschten Dicke hängen bleiben. Man spült dann in reinem Wasser tüchtig ab, trocknet in üblicher Weise mit heißem Wasser und Sägespänen und feilt die Ränder der Platten durch, so daß durch Unterschieben eines stumpfen Holzkeiles oder dergleichen die Trennung des Nickel-Eisen-Negativs von dem Original bewirkt werden kann. Gestatten die Betriebsverhältnisse nicht, die gewünschte Niederschlagsstärke in einem Arbeitsgange zu erhalten, so übergießt man die verstärkte Platte mit konzentrierter Salzsäure, spült reichlich mit kaltem Wasser ab, überkupfert im cyanidischen Bade und hängt nach gutem Abspülen von neuem in das Eisenplastikbad ein.

### 8. Herstellung von Blechen, Bändern und Drähten aus Elektrolyteisen.

Ausführliche Angaben hierzu, sowie über die hauptsächlichsten Patente auf diesem Sondergebiete wurden bereits auf Seite 1314 gebracht, so daß hierauf verwiesen werden kann.

Man kann solche Bleche oder Bänder als dünnes, endloses Band herstellen, indem man als Anodengut Abfalleisen benutzt, oder unter Verwertung des gleichen Anodenmaterials starke Bänder elektrolytisch gewinnen und diese nachträglich zu Blech oder Band auswalzen.

Mit den Erfahrungen auf erstgenanntem Wege beschäftigt sich F. Halla, Wien[1]), und berichtet „Über die Herstellung von Elektrolyteisen“ und über die in den Jahren 1927–1935 von E. Kelsen gemeinsam mit seinen Mitarbeitern durchgeführten Versuche, ein technisches Verfahren hierfür auszuarbeiten. Es geht hieraus hervor, daß es nicht gelang, dieses Verfahren in die Praxis zu übertragen und daß es zur Stillegung der für eine Produktion von 500 Tonnen Blech pro Jahr bestimmten Anlage von Richard Thomas & Comp. in Swansea, Wales, kam. Es war für größere Mengen dünnen Bleches (über 1000 Tonnen hinaus) kein Absatz, und die Absicht, die wesentlich dickeren Karosseriebleche unter Umgehung des Walzens herzustellen, erwies sich als abwegig.

### 9. Herstellung von Geschoßführungsringen[2]).

Im vergangenen Kriege bereitete der Mangel an Kupfer den Mittelmächten schwerste Sorgen, und man begann deshalb bereits 1915 mit Versuchen, einen geeigneten Ersatz für Kupfer, insbesondere wie es zur Herstellung von Führungsringen benötigt wurde, zu suchen. Ein solcher fand sich im Elektrolyteisen, das in Platten von etwa 500 × 500 mm, in einer Stärke von etwa 5 mm hergestellt wurde. Diese wurden in Streifen geschnitten und paketiert geschweißt, wobei sich ein für die Herstellung von Führungsringen vorzüglich geeignetes Material ergab.

[1]) Korrosion u. Metallsch. 15 (1939) S. 380/7.
[2]) E. H. Schulz: Z. Metallkde. 14 (1922) S. 321/8.

# 5. Silbergalvanoplastik.

## 1. Silberbäder.

Ebenso wie Kupfer und Eisen läßt sich auch Silber in starken Schichten abscheiden. Die immer mehr fortschreitende Verbreitung und Anwendung der Silbergalvanoplastik zeugt dafür, daß die bestehenden Verfahren brauchbar sind. Es sei, ebenso wie bei der Kupferplastik, nur ein, jedoch allen Anforderungen genügendes Silberplastikbad angeführt:

| | |
|---|---|
| Feinsilber als Cyansilber . . . . . | 50 g/l |
| Cyankalium . . . . . . . . . . . . | 150 g/l |
| Badtemperatur . . . . . . . . . . | 15–20° |
| Konzentration . . . . . . . . . . . | 11,5° Bé |
| Spez. Badwiderstand . . . . . . . . | 0,595 Ω · dm |
| Temperaturkoeffizient . . . . . . | 0,0128 |
| Stromausbeute . . . . . . . . . | 100%. |

| Stromdichte A/dm² | Badspannung bei 15 cm Elektrodenentfernung V | Änderungen der Badspannung für je 5 cm Änderung der Elektrodenentfernung V |
|---|---|---|
| 0,2 | 0,168 | 0,055 |
| 0,3 | 0,268 | 0,088 |
| 0,4 | 0,358 | 0,119 |
| 0,5 | 0,446 | 0,149 |

Als Anoden verwendet man ausschließlich Feinsilberplatten von genügender Stärke, die mit Silberstreifen zum Aufhängen versehen sind. Die Anoden zeigen während des Prozesses ein mattweißes Aussehen. Sollte durch unnötiges Zusetzen von Cyankalium der Cyangehalt des Bades zu groß geworden sein, so sättigt man entsprechend mit Cyansilber nach. Es ist also zweckmäßig, die Badzusammensetzung auf ihren Gehalt an Silber und freiem Cyankalium von Zeit zu Zeit titrimetrisch zu untersuchen.

## 2. Formen für die Silbergalvanoplastik.

Die Herstellung der Formen erfolgt nach den im Kapitel „Kupfergalvanoplastik" besprochenen Grundsätzen. Formen aus Wachs sind nicht verwendbar, da sie, von der cyanidischen Lösung angegriffen, das Bad verunreinigen würden. Im allgemeinen wird reine Guttapercha zum Abformen benutzt. Die Formen werden sorgfältig graphitiert und Formen mit tieferen Stellen vor dem Einhängen noch mit absolutem Alkohol übergossen, damit die Löcher, die durch zurückbleibende Luftblasen entstehen, vermieden werden.

Eine sehr gute Methode zur Herstellung von Formen für die Galvanoplastik in Silber besteht darin, sich eine Mischung aus Guttapercha mit Schuppengraphit herzustellen.

Diese Formen erfordern keine besondere Aufmerksamkeit beim Leitendmachen und gehen rasch zu, was für die Herstellung scharfer Abzüge in Silber nötig ist, da sich mit der Zeit, wenn auch nicht viel, doch immer etwas von der Guttapercha im cyanidischen Bade löst. Formen aus Metall wären am geeignetsten, weil das Bad am längsten rein und funktionsfähig erhalten bleibt, doch ist dies begreiflicher-

weise nicht immer möglich. Wenn das in Silber abzuformende Original geeignet ist, den Druck auszuhalten, welchen das Abformen unter der Presse verursacht, so ist folgende Methode der Leitendmachung der Form sehr zweckmäßig: Das Original wird mit feinster Folie aus Blei, Silber oder Gold belegt, so vorgerichtet mit der Formmasse unter die Presse gebracht und abgeformt. Beim Abnehmen des Originales wird die Folie auf der Matrize haften bleiben und eine gutleitende Unterlage bilden, auf der sich das Silber ohne Schwierigkeit niederschlagen läßt. Flache Objekte mit geringen Unebenheiten formt man am besten in Blei, Zinn oder Legierungen dieser Metalle ab; auf diese Formen schlägt sich das Silber direkt nieder, ohne zu haften, der Niederschlag ist also wieder leicht abnehmbar. Vielfach wird folgende Abformmethode ausführbar sein: Man stellt sich von dem in Silber abzuformenden Gegenstand im sauren Kupferbade ein Negativ her, versilbert die Formfläche schwach, jodiert mit einer alkoholischen Jodlösung, versieht die Rückseite mit einem nichtleitenden Überzug (Collodium) und schlägt auf der jodierten Fläche das Silber galvanoplastisch nieder. Der Niederschlag läßt sich leicht davon ablösen. Die Herstellung solcher Metallnegative ist selbstredend nur für solche Objekte rationell, von denen eine größere Anzahl Abdrücke benötigt werden.

### 3. Stromverhältnisse.

Im allgemeinen arbeitet man mit einer Stromdichte von 0,3 A/dm². Der Niederschlag bildet sich ziemlich rasch, wie aus nachfolgender Tabelle ersichtlich ist:

| Angewandte Stromdichte A/dm² | Niederschlagsstärke in 10 Stunden mm | 1 mm starker Niederschlag braucht rund h | Gewicht eines dm² Silberniederschlages in 10 Stunden g |
|---|---|---|---|
| 0,2 | 0,077 | 130 | 8,05 |
| 0,3 | 0,115 | 87 | 12,10 |
| 0,4 | 0,153 | 65,5 | 16,10 |
| 0,5 | 0,192 | 52 | 20,10 |

Mit Hilfe vorstehender Angaben kann man sich leicht die Kosten und Zeitdauer für einen Silberniederschlag bestimmter Stärke und dessen Gewicht berechnen.

Verwendet man schließlich für derartige Anlagen den allgemein üblichen Silbergewichtszähler oder einen anderen Kontrollapparat, so ist man mit allen Hilfsmitteln ausgerüstet, um rationell arbeiten zu können.

Die fertigen Niederschläge pflegt man auszuglühen, um dem bekannten Übelstand des Vergilbens des Silbers vorzubeugen, schließlich blankzukratzen und je nach Wunsch zu vergolden, oder auch nochmals zu versilbern, um einen brillanten Silbereffekt des fertigen Objektes zu erzielen.

Es wurde beobachtet, daß der Silberniederschlag, wenn er aus einem mit Chlorsilber angesetzten Bade hergestellt wurde, beim Glühen leicht Blasen bildet und außerdem von graphitierten Formen leicht aufsteigt. Es läßt dies vermuten, daß auf graphitierten Kathoden das Silber aus Chlorsilberbädern mit einem nennenswerten Gehalt an Wasserstoff abgeschieden wird, der einerseits dem Silber die Tendenz zum Aufrollen erteilt, anderseits beim Glühen der Niederschläge entweicht und das dann weich gewordene Silber blasig macht. Oft ist es wünschenswert, daß der in Silber dargestellte oder auch nur versilberte Gegenstand, namentlich figurale Objekte, nicht den reinweißen Silbercharakter, sondern eine ganz leichte Tönung zeigen soll, die aber so zart sein soll, daß man sie nur wahrnimmt, wenn man reines

Silber dagegen hält. Man erreicht diesen sehr hübschen Effekt, indem man den vorher gereinigten Plastikniederschlag nachträglich mit einem dünnen Antimonüberzug versieht.

Die Färbung von Reproduktionen antiker Schmuckgegenstände, um denselben das Aussehen antiker Objekte zu verleihen, geschieht in der bei der Metallfärbung[1]) angegebenen Weise, wobei der künstlerischen Auffassung des einzelnen der erforderliche Spielraum gelassen bleibt. Neben der bereits erwähnten Anwendung der Silbergalvanoplastik für die Erzeugung von Schmuckstücken oder dergleichen werden starke Silberüberzüge zur Herstellung von echtem „Silberporzellan" auf leitend gemachtem Porzellangeschirr oder von Reliefdekoren benutzt, ein Gebiet, das in dem Kapitel „Überzugsgalvanoplastik" zur Besprechung gelangt.

## 6. Goldgalvanoplastik.

Dieses Anwendungsgebiet der Galvanoplastik findet nur in ganz vereinzelten Fällen Verwendung, wobei es sich meistens nur um kleinere Objekte handelt. Für die Herstellung der Formen gilt das bei der Silbergalvanoplastik gesagte.

Als Bad empfiehlt Verfasser folgende, sehr metallreiche Lösung:

| | |
|---|---|
| Feingold als Chlorgold | 30 g/l |
| Cyankalium, natriumfrei | 100 g/l |
| Badspannung ($l = 15$ cm) | 0,5 V |
| Änderung der Badspannung für je 5 cm Änderung von $l$ | 0,05 V |
| Stromdichte | 0,1 A/dm² |
| Badtemperatur | 15–20° |
| Konzentration | 11° Bé |
| Spez. Badwiderstand | 0,71 Ω · dm |
| Temperaturkoeffizient | 0,0132 |
| Stromausbeute | ca. 75–85% |
| Theoretische Niederschlagsmenge | 7,3 g/Ah |

Als Anoden sind Bleche aus Feingold auf entsprechend starken Platindrähten einzuhängen, die Bleche möglichst in der Größe der eingehängten Kathode.

Der Niederschlag wächst ziemlich rasch an; auf 1 dm² berechnet, ergeben sich folgende Zahlen: Bei der angegebenen Stromdichte von 0,1 A/dm² ist der Niederschlag in 10 Stunden rund 0,03 mm stark, braucht daher, um eine Stärke von 1 mm zu erreichen, rund 33,3 Stunden. Man wird selten bis zu solcher Stärke gehen, vielmehr folgende billigere Methode einschlagen:

Man läßt die Form ungefähr 10 Stunden im Goldplastikbad, registriert mit Hilfe eines Goldgewichtszählers oder einer metallometrischen Waage die abgeschiedene Menge Goldes, nimmt die Form aus dem Bad, spült in reinem Wasser ab (das Waschwasser ist aufzubewahren, da das Gold daraus wiederzugewinnen ist) und bringt sie in das Silber-, evtl. Kupferplastikbad, in dem bis zur gewünschten Dicke verstärkt wird.

Bei Benutzung eines Goldgewichtszählers zur Bestimmung des niedergeschlagenen Goldes ist darauf zu achten, daß nicht die geringste Wasserstoffentwicklung an dem eingehängten Gegenstand auftritt. Man reguliert den Strom entsprechend und erwärmt besser auf etwa 40°. Der Feingoldgehalt der Lösung muß dauernd auf der ursprünglichen Höhe gehalten und notwendigenfalls Golddoppelsalz, 40proz., hinzugefügt werden. In diesem Falle wird eine fast theoretische Stromausbeute erzielt.

---

[1]) Siehe S. 1078.

Selbstredend wird man die Form nur soweit leitend machen, als der Goldniederschlag reichen soll, um möglichst an Gold zu sparen. Zu diesem Zweck überpinselt man mit Hilfe eines feinen Marderhaarpinsels sorgfältig diejenigen Partien der Form mit Collodium, welche ohne Goldniederschlag bleiben sollen. Der plastische Goldniederschlag läßt sich von der Form leicht loslösen, wird gereinigt, von anhaftenden Resten des Formmaterials befreit, in Benzin entfettet und durch leichte Vergoldung in einem gewöhnlichen Goldbade brillantiert.

## 7. Platingalvanoplastik.

Platin gehört bekanntlich zu denjenigen Metallen, die an der Luft nicht oxydieren, und seine schöne weiße Farbe, Polierfähigkeit und Bearbeitungsmöglichkeit gaben schon in frühester Zeit Veranlassung, es im Edelmetallgewerbe in weitestgehender Weise zu benutzen. Insbesondere wird Platin zur Fassung von Brillanten und anderen Edelsteinen mit Vorliebe verwendet, und auch heute dürfte ein Hauptteil des in der Edelmetallindustrie verbrauchten Platins diesen Zwecken dienen. Wegen seiner wertvollen Eigenschaften werden jedoch auch Schmucksachen, Ketten, Ringe usw. aus Platin hergestellt, wenn auch der hohe Preis dieses Metalles einer allgemeinen Anwendung hindernd im Wege steht. Wenn man aber bedenkt, daß man heute in der Lage ist, auf galvanischem Wege Platin in bequemster Weise und beliebiger Stärke auf Gold, Silber und anderen Metallen niederzuschlagen, so muß man sich wundern, daß die galvanische Platinierung noch nicht die Beachtung gefunden hat, die sie eigentlich verdient. Der Grund dürfte wohl darin gesucht werden, daß die Goldarbeiter bisher selbstbereitete Bäder benutzten, die meistens sehr unvollkommen waren und vor allem den Nachteil hatten, sehr dünne, wenig haltbare Niederschläge zu ergeben.

Für die Herstellung starker Platinüberzüge werden nur heiße Bäder benutzt, die man in Porzellan- oder emaillierten Eisengefäßen auf eine Temperatur von etwa 70–90° erwärmt. Dementsprechend können nur Metallformen für Reproduktionszwecke benutzt werden. Als Anoden dienen Platinbleche, und die zu reproduzierenden Formen werden nach der üblichen Reinigung und Entfettung in das Bad eingehängt, in dem sie in kürzester Zeit bei Anwendung einer Spannung von etwa 3–4 V und einer Stromdichte von etwa 1 $A/dm^2$ einen schönen weißen Platinniederschlag erhalten. Die erhaltenen Überzüge werden nach dem Abspülen an einer Zirkular-Neusilberdrahtkratzbürste gekratzt; man muß dieses Durchkratzen wiederholen, wenn starke Niederschläge hergestellt werden sollen.

Da das der Lösung entzogene Platin durch die Platinanoden nicht ersetzt wird, weil diese unlöslich sind, müssen natürlich dem Bade von Zeit zu Zeit wieder Platinsalze zugegeben werden, um die ursprüngliche Zusammensetzung aufrechtzuerhalten.

Bei der Herstellung starker Platinüberzüge arbeitet man also in genau der gleichen Weise, wie früher beschrieben[1]); es macht sich nur eine häufigere Ergänzung des dem Bade entzogenen Platins notwendig und, wie in dem Laboratorium der Langbein-Pfanhauser Werke ausgeführte Versuche ergeben haben, ist es erforderlich, nach jedem Zusatz von Platinsalmiaklösung das Bad solange durchzukochen, bis der Ammoniakgeruch völlig verschwunden ist. Die nach dem Zusatz neuer Platinlösung ursprünglich orangerote Färbung des Bades geht nach einigem Kochen in die weingelbe Farbe des Platinbades über, worauf das Bad wieder gebrauchsfähig ist. Man achtet dabei darauf, daß die Lösung stets schwach alkalische

[1]) Siehe S. 872.

Reaktion besitzt und gibt erforderlichenfalls etwas verdünnte Ammoniaklösung hinzu.

Bei dieser Arbeitsweise lassen sich Platinniederschläge beliebiger Dicke, z. B. Platinfolien von mehreren Zehntelmillimetern Stärke, anfertigen.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß bei der Herstellung billiger Schmucksachen das Aussehen des Platins vielfach durch galvanische Nickelüberzüge vorgetäuscht wird. Es erübrigt sich wohl, darauf hinzuweisen, daß solche Überzüge natürlich nicht in dem Maße auf Haltbarkeit Anspruch erheben können wie echte galvanische Platinüberzüge.

# 8. Überzugsgalvanoplastik.

Zum Unterschied von der eigentlichen Galvanoplastik für Reproduktionszwecke dient die Überzugsgalvanoplastik zur Erzielung starker Metallüberzüge, die auf der Unterlage festhaften und nachträglich nicht entfernt werden. Je nach dem Zweck, den man hierbei verfolgt, unterscheidet man zwischen:

a) Einschließverfahren.

b) Reparaturverfahren zum Zwecke, abgenutzte Maschinenteile wieder verwendungsfähig zu machen.

c) Metallplastikverfahren zum Zwecke, nichtmetallischen Werkstoffen, z. B. Kunstharz, Glas, Porzellan, metallischen Charakter zu verleihen.

d) Verfahren zur Erzeugung von Schutzüberzügen gegen mechanische oder chemische Einflüsse.

## I. Einschließverfahren.

### 1. Einleitung.

Um zunächst klarzustellen, was man hierunter versteht, soll folgendes Beispiel dienen:

In Abb. 749 sehen wir eine aus leicht schmelzbarem Metall hergestellte Form $K$ für einen Scheinwerfer, in welche auch der Kathodenträger $T$ mit eingeschmolzen

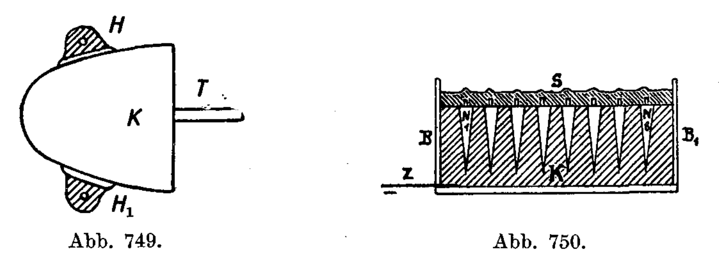



Abb. 749. Abb. 750.

ist, um diese Form drehbar ins Bad einhängen zu können. Seitlich sind zwei Halter $HH_1$ angelötet, die mit der Auflage genau dem Umfang des Rotationskörpers $K$ angepaßt und auf dem schraffierten Teil isolierend abgedeckt sind, damit diese Teile kein Metall aufnehmen können.

Wird eine so vorgerichtete Form mit Metall elektrolytisch überzogen, so wächst auch auf den aufgesetzten Haltern $HH_1$, soweit sie nicht isolierend abgedeckt sind, das Niederschlagsmetall in gleicher Schicht und vereinigt diese Halter, wenn der Niederschlag z. B. bis auf 1 mm Dicke getrieben wurde, in sicherer Art und Weise mit dem Scheinwerferkörper, erspart also das spätere Anschrauben solcher Teile.

In gleicher Weise können z. B. rechenartige oder kammartige Körper hergestellt werden. Man denke sich beispielsweise in Abb. 750 in dem Bleiklotz $K$ Stifte $N_1$ bis $N_8$ eingeschmolzen, welche mit ihrem flachen Ende oben durch Abhobeln oder Abschleifen bloßgelegt sind. Seitlich werden Stromblenden $BB_1$ angebracht, deren Zweck nach dem früher Gesagten klar ist. Der Zuleitungsdraht $Z$ sorgt für den kathodischen Stromanschluß. Ist dann im galvanoplastischen Bade die Metallschicht $S$ in genügender Schicht niedergeschlagen, so braucht nur das Blei des Klotzes $K$ abgeschmolzen zu werden, und es resultiert eine Art Kamm oder Rechen, der die Nägel $N_1$–$N_8$ mit der Platte $S$ vereinigt.

Ebenso wie man metallische Teile mit einschließt oder anschließt, kann man auch nichtmetallische Stücke, die ganz oder teilweise leitend gemacht werden, mit dem Niederschlag verwachsen lassen. Solche Verfahren wurden z. B. dazu angewendet, um Diamanten mit Kupfer zu umgeben und sie für die Fassung im Gesteinsbohrer mit einem bearbeitungsfähigen Material zu versehen. Ferner wurden bereits eiserne Motorenzylinder für Benzinmotoren auf diese Weise mit einem Kühlmantel aus Kupfer oder Eisen galvanoplastisch umgeben, indem der Zylinder zuerst mit einer leicht schmelzbaren Metallegierung in solcher Form und Dicke durch Umgießen versehen wurde, wie der Kühlhohlraum für Kühlwasser werden soll. Dann wird der galvanoplastische Niederschlag aufgetragen und schließlich das Metall wieder ausgeschmolzen. Man kann auf solche Art und Weise die verschiedensten doppelwandigen Gefäße herstellen, Stifte, Muttern usw. einwachsen lassen, wodurch sich manche Nacharbeit von Hand erübrigen läßt.

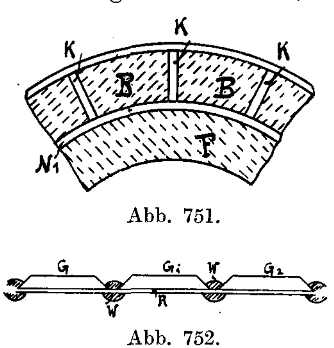



Abb. 751.

Abb. 752.

Auch sehr kompliziert geformte Gegenstände lassen sich durch eine, wenn auch recht umständliche Methode herstellen, wenn man z. B. auf den zuerst gebildeten Niederschlag Fremdteile montiert und darüber wieder einen Niederschlag bildet. Abb. 751 veranschaulicht diesen Weg.

Auf einer Form $F$ wurde in der verlangten Wandstärke der Niederschlag $N_1$ gebildet, darauf die Körper $K$ aufgesetzt und evtl. durch Löten mit $N_1$ verbunden, die Zwischenräume zwischen $K$ durch eine leicht schmelzbare leitende Schicht $B$ ausgefüllt und darüber wieder ein Niederschlag $N$ geschaffen. Durch schließliches Ausschmelzen von $F$ und $B$ resultiert dann der fertige, mit rippenartigen Versteifungen versehene Hohlkörper.

### 2. Herstellung galvanoplastischer Verglasungen.

Ein typisches Beispiel für solche Einschließverfahren ist die galvanoplastische Befestigung facettiert geschliffener oder auch ungeschliffener Gläser in ganzen Rahmen, wie es durch die „Deutsche Luxfer-Prismen-Gesellschaft“ ausgeführt wird. Hierbei wird (siehe Abb. 752) auf den freien Stücken des die einzelnen Scheiben $G$, $G_1$, $G_2$ haltenden Rahmens $R$ Kupfer in starker Schicht galvanoplastisch aufgetragen, bis sich Wulste $W$ gebildet haben, die die Gläser vollkommen festhalten. Diese Wulste werden nachträglich geglättet, poliert und auf Wunsch vernickelt oder patiniert; auf solche Weise werden hübsche Glaseinfassungen für Zimmermöbel, Verglasungen für Fahrstühle, Schaufenster, Butzenscheiben und dergleichen geschaffen. Bei der Herstellung solcher Verglasungen arbeitet man meistens in Bädern, die durch Einblasen von Druckluft bewegt werden, in der bei der Schnellgalvanoplastik üblichen Weise. Die Stromdichte beträgt etwa 3 A/dm² bei einer

Elektrodenentfernung von 15 cm. Bei der Luxfer-Prismen-Gesellschaft wird in sechs hintereinandergeschalteten Bädern mit 6–8 V und 800–1000 A gearbeitet, wobei in etwa 24–36 Stunden ein für derartige Verglasungen genügend starker Kupferüberzug erhalten wird.

### 3. Herstellung kleiner Kollektoren für Motoren.

Eine weitere Anwendung der beschriebenen Einschließmethode ist das Ausfüllen der kleinen Zwischenräume in Drehkörpern, wie sie z. B. bei der Herstellung von Elektromotoren im Kleinmaschinenbau gebraucht werden.

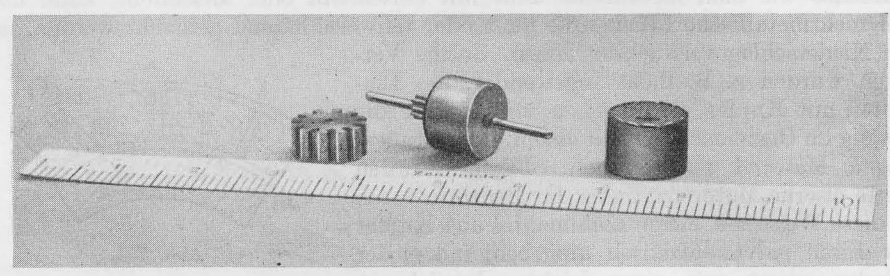


Abb. 753.

Abb. 753 zeigt links den kleinen Drehkörper aus Eisen, rechts denselben nach dem Ausfüllen der Zwischenräume mit Kupfer im Kupfergalvanoplastikbad und in der Mitte den fertig abgedrehten, mit Achse versehenen Kollektor, wobei der Maßstab die ungefähre Größe dieser so erhaltenen Kollektoren zeigen soll.

### 4. Herstellung von Flanschendichtungsringen.

Flanschendichtungsringe sind Metalldichtungsringe mit einer Asbesteinlage, die auf elektrolytischem Wege mit einer Kupferumhüllung versehen wird. Sie sind außerordentlich weich und besitzen infolge des zähen, elastischen Kupfermantels eine große Anpassungsfähigkeit, welche die Schmiegsamkeit des Asbests voll zur Geltung kommen läßt. Dabei wird die Asbesteinlage gegen die stark zerstörenden Einflüsse des Dampfes, Kondens- und Kühlwassers usw. durch die nahtlose, nach innen abschließende Kupferhülle geschützt (Abb. 754).

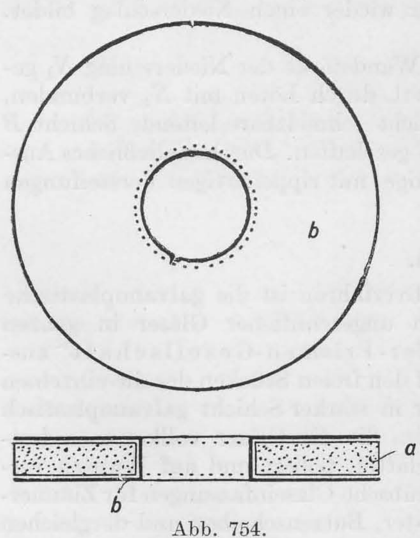



Abb. 754.

*a* ist hierbei die Asbesteinlage, *b* der Kupfermantel. Infolge der durchweg metallischen Oberfläche der Ringe wird das Festbrennen an den Dichtungsflächen verhindert. Solche Einlagen sind daher nach mehrmaligem Zerlegen der Dichtungsstellen wieder gebrauchsfähig. Die Dichtungsringe werden meist im Schnellgalvanoplastikverfahren hergestellt. Bei einer für diesen Zweck gelieferten Anlage dient zum Speisen des 3000 Liter fassenden Bades ein Aggregat mit einer Sekundärleistung von 6 V 1000 A. Der Elektrolyt wird durch eingeblasene Druckluft bewegt. Die Wanne besitzt in Parallelschaltung 9 Kathoden- und 10 Anodenstangen. Zur

Kontrolle des Dickenwachstums der Niederschläge ist in jede Kathodenzuleitung ein Amperemeter eingeschaltet. Die Stärke der Kupferniederschläge wird auf 0,1 bis 0,2 mm gebracht. Die Expositionszeit beträgt gemäß der angewendeten Stromdichte von 6 A/dm² etwa 3–6 Stunden unter Einrechnung der zum Decken benötigten Zeit.

Bei vorstehendem Verfahren werden die Asbestplatten oder -ringe mit Paraffin, Wachs oder Gummilösung getränkt, um das Eindringen des Elektrolyten in die Asbestfaser zu verhindern. Da hierdurch die Asbestplatten etwas starr werden, will H. v. CSARADA, Budapest[1]), dies dadurch vermeiden, daß die Dichtungsplatten gegen das Eindringen des galvanoplastischen Bades mit einer auf der Oberfläche des Asbestes verbleibenden Schutzschicht versehen werden, die durch die Badflüssigkeit nicht angegriffen wird.

Dieses Patent umfaßt folgende Ansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von mit einem Metallüberzug versehenen Dichtungsplatten aus flüssigkeitsaufsaugenden Asbestplatten auf galvanoplastischem Wege, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche der Dichtungsplatten gegen das Eindringen der Flüssigkeit des galvanoplastischen Bades mit einer hautartigen Schutzschicht versehen wird, ohne hierbei das innere Gefüge der Dichtungsplatten zu verändern, worauf der Metallüberzug in bekannter Weise hergestellt wird.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Asbestplatten mit einem Anstrich versehen werden, der durch die Flüssigkeit des galvanoplastischen Bades nicht angegriffen wird, wobei die Platten vorher auf eine Temperatur erwärmt werden, bei welcher das Lösemittel des Anstrichstoffes verflüchtigt wird, ehe es in die Dichtungsplatte eindringen kann.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anstrich durch das an sich bekannte Spritzverfahren auf die Platten aufgebracht wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Asbestplatten mit Blättern, wie undurchlässiges und säure- oder laugenbeständiges Papier o. dgl., beklebt werden, die das Eindringen der Flüssigkeit des galvanoplastischen Bades verhindern.

Die vorstehend beschriebenen Verfahren wurden verbessert durch das Verfahren von W. CLAYPOOLE, Glenham, N. Y.[1]), dessen Ansprüche wie folgt lauten:

1. Das Verfahren zur Herstellung von mit Metall überzogenen Asbest-Dichtungsrahmen umfaßt: Die Sättigung eines porösen und glatten Stückes aus Asbest-Fiber mit einem Wachs von niedrigem Schmelzpunkt, leichtes Zusammenpressen des gesättigten Asbeststückes zwischen 2 flachen Platten, bis das Wachs-Tränkungsmittel gebunden hat, so daß auf dem besagten Asbest-Stück glatte Oberflächen entstehen, Entfernen der Platten und Bestreuen der gesamten Oberfläche des Asbest-Stückes mit einem elektrisch leitfähigen Pulver, die elektrolytische Abscheidung eines geeigneten Metalles auf der metallisierten Oberfläche, die Bildung einer kleinen Öffnung in dem Metallüberzug und Erwärmen des Dichtungsrahmens über den Schmelzpunkt des Wachses hinaus, so daß das Wachs durch die besagte Öffnung aus dem Asbest-Fiber herausfließt, das Ausgießen der besagten Öffnung mit einem geeigneten Material, um den Asbest-Rahmen hermetisch zu verschließen.

2. Verfahren zur Herstellung eines Dichtungsrahmens, umfassend: Imprägnieren eines unbearbeiteten Stückes aus porösem Material mit einem Wachs, das bei normaler Temperatur fest ist, Zusammenpressen des besagten imprägnierten Materiales zwischen 2 flachen Platten, bis das Wachs gebunden hat, so daß es auf dem Materialstück glatte Oberflächen bildet, Bestreuen des unbearbeiteten und imprägnierten Stückes mit einem elektrisch leitfähigen Pulver, die elektrolytische Abscheidung von Metall auf dem so metallisierten Stück und anschließendes Entfernen des Wachses aus dem besagten Material durch Erwärmen des mit Metall überzogenen Arbeitsstückes auf eine Temperatur, die über dem Schmelzpunkt des Wachses liegt.

In modernen Anlagen zum Verkupfern von Asbestdichtungsringen und dergleichen bedient man sich mit besonderem Vorteil des halb- oder vollautomatischen

[1]) DRP. 666718 vom 1. 9. 1936. — [2]) A.P. 2164764 vom 4. 7. 1939.

Betriebes zweckmäßig unter Verwendung sogenannter Wander- oder Ringbäder, die derart bemessen sind, daß die imprägnierten, mit leitender Oberfläche versehenen Dichtungsringe nach einmaligem Umlauf im Bad die erforderliche Metallauflage erhalten. Die verkupferten Ringe gelangen dann über eine Rutsche nach der Spülwanne, zum Trocknen in einen Trockenofen, werden mit der üblichen Fabrikmarke bedruckt und dann zaponiert. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, die fertig verkupferten Dichtungsringe noch durch einen Kalander laufen zu lassen, damit kleine, auf der Oberfläche befindliche Knötchen und dergleichen geglättet werden, da naturgemäß nur glatte, plane Dichtungsringe den erforderlichen guten Abschluß für Dampf oder Druckluft ergeben.

Das zum Auftragen des galvanoplastischen Niederschlages erforderliche Dichten kann, wie bereits erwähnt, auf sehr verschiedene Weise erzielt werden, z. B. auch durch Tränken in Schellacklösung und zusätzliches Aufspritzen einer Lösung von Wachs in Benzol, oder durch Imprägnieren mit Zelluloseester oder -äther und Nachbehandlung mit einer alkoholischen Pyrogallollösung, wobei auf diesen Schichten zur Erzeugung der leitenden Oberfläche im allgemeinen Silber- oder Silbersulfidüberzüge erzeugt werden.

Einen ähnlichen Weg beschreibt W. MÜHLSTÄDT, Rödgen über Bitterfeld, in seinem Verfahren „Herstellung von Dichtungen mit Metallüberzügen"[1]). Der Patentanspruch lautet:

„Verfahren zur Herstellung von mit einer festhaftenden Metallauflage versehenen Dichtungsplatten aus verpreßten Stoffen, wie Asbest, dadurch gekennzeichnet, daß der zu einer Platte verpreßte Dichtungsstoff nacheinander, unter Einschaltung einer kurzen Zwischentrocknung bei 80° C, in einer mindestens etwa 40proz. Lösung von Silbernitrat und in einer Lösung von Natriumsulfid oder einem anderen löslichen Sulfid getaucht wird und daß anschließend auf bzw. in der Oberflächenschicht der als Kathode geschalteten Platte aus einer schwefelsauren Kupfersalzlösung eine Kupferschicht galvanisch niedergeschlagen wird."

### 5. Verkupfern von Sprengstoffkörpern.

Eine sehr interessante Anwendung der Überzugsgalvanoplastik bildet das Verkupfern von Sprengstoffkörpern. Diese Verkupferung erfolgt, um die gepreßten Sprengkörper unter Wegfall von Papphülsen oder dergleichen versandfähig zu machen und das Zusammensetzen zu größeren Komplexen zu ermöglichen.

Die Vorbereitung der meist aus Nitrotoluol hergestellten Sprengstoffe bzw. Sprengmassen für das Verkupfern erfolgt in der Weise, daß zunächst ein mit grobem Gewinde versehenes Kupferhütchen bei der Fabrikation mit in die Sprengmassen eingepreßt wird, wie es die Abb. 755 und 756 veranschaulichen.

Das einzupressende Kupferhütchen wird man zweckmäßig mit einer Wandstärke von etwa 0,2 mm wählen. Es dient später zum Einlassen der Knallquecksilberzündung. Diese Anordnung beeinflußt die Sprengwirkung in keiner Weise nachteilig, wie praktische Versuche ergeben haben.

Für die Kupferhütchen nimmt man am besten eine Höhe von 15–20 mm und einen Durchmesser von 8–10 mm bei etwa 3–4 Gewindegängen. In dieses unten geschlossene Kupferhütchen wird ein mit grobem Gewinde versehener Kupferstab (Abb. 756) eingedreht, der zur Stromleitung dient und zugleich auch zum Einhängen der zu verkupfernden Sprengstoffkörper Verwendung findet.

Die in dieser Weise vorbereiteten Sprengstoffkörper werden nach Einschrauben des Kupferdrahtes mit Schraubengewinde mittels eines Spritzapparates mit einem Gemisch von fein verteilter Kupferbronze und Zaponverdünnung metallisiert, was sehr schnell vor sich geht. Man verwendet hierzu ein Gemisch von etwa 1 kg Kupfer-

[1]) DRP. 696746 vom 12. 8. 1938.

bronze mit etwa $^1/_2$ Liter Zaponverdünnung. An Stelle von Zaponverdünnung kann auch zum Anrühren der Spezialkupferbronze dünnflüssige Schellacklösung benutzt werden. Die Verwendung von Graphit ist nach den gemachten Versuchen umständlicher und nicht zu empfehlen. Die alkoholische Schellacklösung hat den Nachteil, rascher aufzutrocknen und kostspieliger als Zapon zu sein. Das Überspritzen geschieht am besten in einem viereckigen, mit Glas abgedeckten Glaskasten, der nach dem Freien hin einen guten Dunstabzug mit Ventilator besitzt. Der Zaponlack muß besonders dünnflüssig sein, um zugleich beim Spritzen gut zu zerstäuben und dabei doch noch die notwendige Adhäsion zu besitzen, um die Kupferbronze an den zu metallisierenden Gegenständen festzuhalten. Nach dem Metallisieren werden die Sprengkörper einige Zeit zum Trocknen aufgehängt und

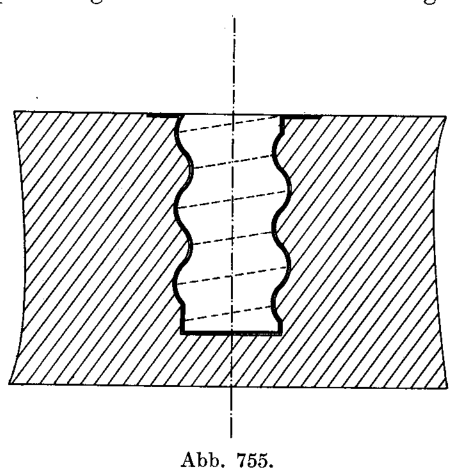


Abb. 755.

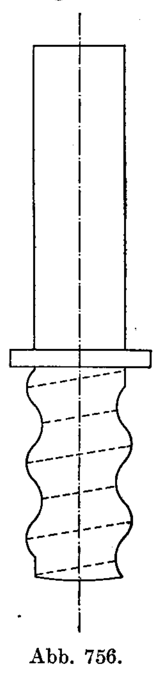


Abb. 756.

erst nach völligem Trocknen in die Bäder eingehängt. Eine Beschädigung des Zapon- und Kupferbronzehäutchens beim Trocknen muß natürlich unbedingt vermieden werden.

Für die Verkupferung genügt im allgemeinen bei nicht allzu großen Körpern eine Dauer von etwa 3–4 Stunden, worauf die Sprengkörper in reinem, kaltem Wasser gewässert, in mäßig angewärmtem Sägemehl getrocknet werden und dann versandfertig sind.

## II. Reparaturverfahren.

### 1. Allgemeines.

Unter diesem Sammelbegriff sollen alle Methoden zusammengefaßt werden, die dazu dienen, auf elektrolytischem Wege an abgenutzten Maschinenteilen, Lagerstellen usw. Metall niederzuschlagen, um diese wieder gebrauchsfähig zu machen. Hierzu ist meistens noch eine nachträgliche Bearbeitung des aufgetragenen Niederschlages durch Abdrehen, Schleifen oder Polieren erforderlich.

Vorzugsweise findet für diese Reparaturzwecke die Kupfer- und Eisengalvanoplastik Anwendung, naturgemäß neben der Hartverchromung, deren Besprechung bereits im Kapitel „Verchromung“ erfolgte und die besonders verschleißfeste Schichten liefert[1]).

[1]) Siehe S. 617; vgl. auch R. Bilfinger: Hartverchromungsverfahren (SV.).

Die umfangreichste Anwendung hat dieses Gebiet in England gefunden, wo die Firma Fescol Limited, London, mit behördlicher Unterstützung umfangreiche Arbeiten zur Aufmetallisierung abgenutzter Werkstücke, und zwar vorzugsweise durch elektrolytische Auftragung von Nickel, Chrom, Kupfer und Blei, ausgeführt hat.

Neben dem Fescolschen Verfahren wurden in England auch Elektrolyteisenniederschläge für die Erzielung verschleißfester Lagerstellen benutzt, und zwar nach einem von B. H. Thomas[1]) entwickelten Verfahren, das vorzugsweise zur Aufarbeitung abgenutzter Teile an Kraftwagen, Flugzeugen und dergleichen während des Weltkrieges benutzt wurde. Thomas verwendete einen Elektrolyten, der durch Auflösen von 75 g/l Ferroammoniumsulfat erhalten wurde und bei einer Stromdichte von 0,33 A/dm$^2$ und einer Stromausbeute von 75% einen Niederschlag von 0,0002 mm/h ergab.

Später wurde das Verfahren insofern vervollkommnet, als ein konzentrierteres Bad mit 300 g/l Ferroammoniumsulfat bei 50–70° benutzt und darin noch Ferrocarbonat und Holzkohle aufgeschlämmt wurde, so daß dadurch die Anwendung höherer Stromdichten bis 10 A/dm$^2$ möglich gemacht wurde.

Um hierbei auf der Eisenunterlage gut haftende Niederschläge zu erhalten, ist neben einer gründlichen Entfettung im allgemeinen auch die Anwendung eines anodischen Beizens, meist in Schwefelsäure, erforderlich.

G. Radtke, Berlin-Wilmersdorf, hat sich für letzteren Zweck, und zwar zur Erzeugung stärkerer galvanischer Kupferüberzüge auf Eisen, ein Verfahren[2]) schützen lassen, dessen Patentansprüche wie folgt lauten:

1. Verfahren zur Erzeugung dichter, homogener und äußerst festhaftender galvanischer Kupferüberzüge von beliebiger Stärke (mindestens 0,01 mm) auf Eisen, dadurch gekennzeichnet, daß das Eisen einer Starkbeizung, z. B. mit salpetersäurehaltiger Schwefelsäure, unterworfen, hierauf erst in alkalischem und dann in saurem Bade verkupfert und schließlich einer Erhitzung auf mindestens 300° unterworfen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß durch Verkupferung in einem cyankalischen Kupferbade ein möglichst wasserstofffreier Niederschlag von mindestens 0,0025 mm Stärke aufgebracht, und dieser dann im sauren Kupferbade bis zur gewünschten Endstärke von mindestens 0,01 mm verstärkt wird.

Um abgenutzte Maschinenteile wieder gebrauchsfähig zu machen, benutzt Th. Alexander, Wien[3]), den gleichen Weg, nur mit dem Unterschied, daß vor dem eigentlichen Kupferniederschlag ein dünner Nickelniederschlag aufgetragen wird, wie aus dem Patentanspruch hervorgeht:

„Verfahren, um abgenutzte oder fehlerhafte Metallteile von Maschinen, Apparaten, Werkzeugen usw. wieder maßrichtig und gebrauchsfähig zu machen, dadurch gekennzeichnet, daß man, zweckmäßig nach vorheriger Aufrauhung, vorerst eine Nickelschicht galvanisch aufträgt bzw. in die fehlerhaften Stellen geschmolzenes Nickel einbringt und sodann galvanisch verkupfert."

Es erübrigt sich wohl, darauf hinzuweisen, daß man das gleiche Ziel erreicht, wenn man an Stelle eines Nickelniederschlages einen Kupfer- oder Messingniederschlag zunächst im cyanidischen Bade aufträgt, um ihn nachträglich im sauren Kupferbade zu verstärken.

## 2. Ausbüchsen von Maschinenzylindern und Maschinenlagern.

Für diesen Zweck sind bereits Vorrichtungen bekannt, bei dem der zu überziehende Maschinenzylinder usw. als Badbehälter unter Anbringung rohrförmiger

[1]) D. R. Kellogg: Metals & Alloys 6 (1935) S. 97/9.
[2]) DRP. 675527 vom 3. 4. 1935.
[3]) Oe.P. 137229 vom 15. 12. 1933.

Verlängerungsstücke an einem oder beiden Enden des auszubüchsenden Teiles dient, wobei die rohrförmige Anode fest oder rotierend im Innern angeordnet ist. Da sich jedoch bei einer solchen Anordnung leicht Verarmungserscheinungen im Elektrolyten bemerkbar machen, die Gleichmäßigkeit des Metallniederschlages zu wünschen übrig läßt und sich meistens mangelhafte Stellen dort zeigen, wo die Kanten der zu plattierenden Oberfläche gegenüber liegen, hat sich L. PARTSCH, Brünn, ein verbessertes Verfahren für diesen Zweck schützen lassen[1]). Hierbei ist eine hohle, zur Elektrolytabführung dienende rohrförmige Anode im Innern des auszubüchsenden Maschinenteiles angeordnet und der auszubüchsende Teil an einem oder beiden Enden mit rohrförmigen und gegen den auszubüchsenden Teil abgedichteten Verlängerungsstücken versehen. Die hohle Anode ist so bemessen, daß sie bis in das eine oder beide Verlängerungsstücke reicht, und die Höhe der Elektrolytoberfläche im auszubüchsenden Teil ist durch die Höhe der Abflußkante der Anode regulierbar. Zum Befördern des Elektrolyten durch die auszubüchsenden Teile ist an der Vorrichtung ein Heber angeordnet. Das zwischen dem Heber und den auszubüchsenden Teilen vorgesehene Sammelgefäß ist mit Ablaßhähnen versehen, an die zu den auszubüchsenden Teilen führende Schläuche oder Rohre angeschlossen sind. Zwischen dem Heber und dem Abflußgefäß ist ein selbstschließendes Ventil und in das an den Heber und an die Pumpe angeschlossene Verbindungsrohr ein Kontrollglas eingeschaltet. Zum Befestigen der auszubüchsenden Maschinenteile dient ein fahrbarer Tisch, dessen Tischplatte mit verschiebbaren Einlagen zum Halten der Anoden und der Einlaßrohre versehen ist. Die Gleise für den fahrbaren Tisch sind oberhalb des Auffangbehälters angeordnet.

### 3. Verkupferung von Stahlgußeinsätzen bei Dampfstopfbüchsen.

Wenn es sich hierbei auch um kein eigentlich galvanoplastisches Anwendungsgebiet für Reparaturzwecke handelt, so sei dasselbe hier erwähnt, weil das Verfahren sich in der Praxis gut bewährt und bei vielen Schiffswerften Eingang gefunden hat.

Erforderlich ist hier die Erzielung eines auf der Unterlage festhaftenden Niederschlages von etwa $^1/_{10}$ mm Stärke, dessen Haltbarkeit bei vorausgegangenen Versuchen in der Weise geprüft wurde, daß das verkupferte Rohr an einer Stelle gebrochen und an der Bruchstelle versucht wurde, mit einem Meißel zwischen Grundmetall und Niederschlag einzudringen. Um einen dieser Prüfung standhaltenden Kupferniederschlag zu erhalten, werden die Arbeitsstücke, die wegen ihres Umfanges und Gewichtes an Kränen aufgehängt werden, ungefähr eine Stunde im cyanidischen Kupferbade bei etwa $2^3/_4$ V verkupfert, der Niederschlag durchgekratzt und eine nochmalige $^1/_2$stündige Verkupferung im gleichen Bade vorgenommen. Hierauf folgt die notwendige Verstärkung des erzielten dünnen Kupferüberzuges im sauren Kupfergalvanoplastikbad bei etwa 2stündiger Expositionsdauer und einer Spannung von 0,75–0,8 V. Um bei dem Überführen aus dem Cyankupferbad in das saure Galvanoplastikbad die erforderliche oxydfreie Oberfläche zu erhalten, und da die Bewegung der vorliegenden großen Arbeitsstücke von Bad zu Bad eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt, wird der erste Kupferniederschlag nach dem Abspülen mit einer Weinsteinlösung benetzt, die erst kurz vor dem Einbringen in das saure Bad durch eine Wasserbrause abgespült wird. Der festhaftende aufgetragene Kupferniederschlag dient hier dazu, die erforderliche Bindung der Rohre mit Stahlguß beim Gießen zu erreichen.

---

[1]) DRP. 670804 vom 27. 4. 1937.

## III. Metallplastikverfahren.

### 1. Einführung.

Das Gebiet der metallischen Überzüge auf nichtmetallischen Körpern, die sogenannte „Metallplastik“, hat in den letzten Jahren eine immer größere Bedeutung gewonnen, besonders, nachdem es gelungen war, auch Kunstharz für diese Zwecke heranzuziehen und das Verfahren industriell auszunutzen.

Diese galvanische Oberflächenveredlung mit Hilfe stromleitender Zwischenschichten wurde bisher nur vereinzelt durchgeführt. Durch die Einführung des LPW-Metallplastikverfahrens [1]), das in jahrelanger Arbeit in den Laboratorien der Langbein-Pfanhauser Werke A.-G. entwickelt wurde, ist es möglich geworden, guthaftende, starke, polierfähige Metallniederschläge jeder Art auf beliebigen, nichtmetallischen Gegenständen, z. B. Türgriffen, Beschlägen und Einfassungen, Aschenbechern, Zigarettendosen, Schmuckwaren, Beleuchtungskörpern usw. zu erzeugen. Das Verfahren arbeitet auch für eine Massenerzeugung betriebssicher und wirtschaftlich, und der Arbeitsaufwand ist kaum höher als bei der normalen Galvanisierung.

Nach dem LPW-Metallplastikverfahren erfolgt das Stromleitendmachen auf wäßrigem Wege durch Verwendung einer schwachen Silberlösung unter Zugabe eines Reduktionsmittels. Dieses Reduktionsmittel bewirkt die Abscheidung von metallischem Silber oder anderer Metalle, mit denen sich die behandelten Artikel überziehen. Zur Behandlung in der Metallsalzlösung werden die Gegenstände in gleicher Weise wie bei der Galvanisierung von Metallgegenständen zunächst entfettet.

Zum Entfetten dienen die bekannten Entfettungsmittel, welche kalt oder erwärmt angewandt werden. Zur besseren Verankerung des stromleitenden Überzuges mit dem Werkstoff erfolgt ein leichtes Aufrauhen der Oberfläche durch Überbürsten mit Bimsmehl und dergleichen oder durch Sandstrahlmattieren oder Überbürsten bzw. Überschmirgeln von Hand. Nach dieser Vorbehandlung folgt das eigentliche Stromleitendmachen. Nach dem Abspülen der vorstehend behandelten und entfetteten Artikel in Wasser taucht man dieselben kurze Zeit in eine Katalysatorlösung, wodurch die Silberabscheidung wesentlich beschleunigt und eine innige Verbindung des Silberniederschlages mit dem Werkstoff herbeigeführt wird. Nach erneutem Abspülen, zunächst mit gewöhnlichem Wasser, dann mit destilliertem Wasser, beginnt das Versilbern durch Eintauchen in die mit Reduktionsmittel versetzte Silberlösung oder durch ständiges Übergießen damit. Der Silbergehalt dieser Lösung ist nach Zugabe des Reduktionsmittels in wenigen Minuten ausgearbeitet und die verbrauchte ausgearbeitete Silberlösung wird in einen Sammelbehälter gegossen, wo sich weitere Silberspuren als Bodenschlamm von selbst ausscheiden und zur Wiederaufbereitung restlos zurückgewonnen werden. Ebenso wird alles Silber, welches sich auch auf den Gefäßwänden gleichzeitig mit abscheidet, zurückgewonnen, so daß außer dem zum Stromleitendmachen auf den Artikeln abgeschiedenen Silber nicht der geringste Silberverlust entsteht. Nach etwa 5 Minuten ist alles Silber aus der Lösung ausgearbeitet, worauf man mit neuer Lösung den Vorgang in gleicher Weise wiederholt, da nach nur einmaliger Behandlung der Silberniederschlag, besonders bei profilierten Artikeln, zu dünn ist. Bei zweimaligem Behandeln mit Silberlösung beträgt die auf den Artikeln niedergeschlagene Feinsilbermenge etwa 6,5 $g/m^2$, der Silberverbrauch ist also verschwindend gering.

Hierauf wird erneut gründlich mit Wasser abgespült, und zwar zunächst mit destilliertem Wasser und dann mit gewöhnlichem Wasser, wobei man bei zu langer

---

[1]) DRP. 668274 vom 14. 1. 1937; Langbein-Pfanhauser Werke A.-G. (Erfinder R. Laux).

Versilberung auf den Gegenständen den abgelagerten pulverförmigen Silberschlamm durch Übergehen mit einem nassen Haarpinsel entfernt. Dies ist deshalb notwendig, weil sonst beim Verkupfern der abgelagerte Silberschlamm mit überkupfert bzw. in den Kupferniederschlag mit einwachsen würde, was einen rauhen Niederschlag zur Folge hätte.

Das nun anschließende Verkupfern scheiterte anfänglich daran, daß der hauchdünne Silberüberzug sowohl von den bekannten sauren Kupferbädern angegriffen bzw. vor dem Überziehen mit Kupfer zerstört wurde. Auch die bekannten cyanfreien alkalischen Kupferbäder erwiesen sich als unbrauchbar, der Kupferniederschlag dieser Bäder wurde durch zu starke Wasserstoffaufnahme zu spröde und löste sich demzufolge bei der weiteren Galvanisierung. Nach Durchführung langwieriger Versuche gelang die Schaffung eines besonderen Kupferbades mit einem $p_H$-Wert von 3,4–1,8, welches den stromleitenden Silberüberzug in keiner Weise angriff und diesen sofort mit Kupfer deckte. Dieses Bad bezweckt also lediglich eine Vorverkupferung, worauf dann die weitere Verkupferung in beliebiger Stärke in einem gewöhnlichen sauren Kupferplastikbad vorgenommen wird.

Das Vorverkupfern nimmt, wie vorstehend erwähnt, nur kurze Zeit in Anspruch. Es genügen bei flachen Artikeln etwa 5 Minuten, bei stärker profilierten Gegenständen, je nach der Oberflächenbeschaffenheit, 10–20 Minuten. Sofort nach erfolgter Vorverkupferung werden die Gegenstände nach einfachem Abspülen in Wasser in das Starkverkupferungsbad zur beliebig starken Fertigverkupferung übergehängt. Die Niederschlagsdauer für das Fertigverkupfern ist abhängig von der gewünschten Stärke des Kupferniederschlages, und diese wiederum ist abhängig von den Anforderungen, welche an die Galvanisierung gestellt werden, wie auch davon, ob die Galvanisierung mit Hochglanzpolitur verlangt wird oder ob ein einfaches Glänzen durch Überbürsten an der Zirkularkratzbürste genügt. Je stärker die Verkupferung vorgenommen wird, um so matter fällt der Niederschlag aus, so daß dann auf der Schwabbelscheibe unter Verwendung der üblichen Poliermittel auf Hochglanz poliert werden muß.

Werden an die Galvanisierung keine besonderen Ansprüche gestellt, dann genügt ein einfaches Überglänzen an der Zirkularkratzbürste; es braucht dann nach der Vorverkupferung nur etwa eine Stunde nachverkupfert zu werden, ja es genügt hierfür bereits eine Niederschlagsdauer von nur $^1/_2$ Stunde, um sowohl das Überglänzen an der Zirkularkratzbürste und die eventuelle weitere galvanische Veredlung durch Vernicklung, Versilberung, Vergoldung, Vermessingung, Verchromung oder Metallfärbungen auszuhalten. Diese kurze Verkupferungsdauer von $^1/_2$ Stunde hat sich als vollständig ausreichend erwiesen für Schmuckwaren bzw. Bijouterieartikel aus Kunstharz, Kunsthorn oder Celluloid.

### 2. Herstellung von sogenannten Galvanobronzen.

Gegenstände aus Gips, Terrakotta oder ähnlichem porösem Material werden zur Erzeugung von „Galvanobronzen“ vielfach überkupfert, und die oft sehr hübsch patinierten oder antik gefärbten Figuren sind seit vielen Jahren ein beliebter Handelsartikel geworden. Bei den porösen Gipsfiguren ist vor der Bearbeitung im Galvanoplastikbade eine besondere Behandlung mit Stearin, Paraffin, Schellack- oder Zaponlösungen erforderlich. Sämtliche Poren müssen mit diesen Stoffen ausgefüllt werden, weil sonst die Kupferlösung eindringt und die Gefahr besteht, daß die Lösung nachträglich durch den Überzug austritt.

Das Durchtränken solcher Gipsobjekte geschieht wie folgt (Abb. 757): In einem Kessel *K* mit Dampfmantel wird Wachs, Prägewachs oder Paraffin geschmolzen. Die zu tränkenden Gegenstände werden eingesetzt und der Deckel *D* hermetisch

geschlossen. Nun wird zuerst durch eine Saugleitung der Kessel evakuiert, indem man den Hahn *H* an die Saugleitung anschließt. Infolge der Luftverdünnung wird auch die Luft aus den Poren der Gips-, Ton- oder Terrakottaobjekte gesaugt, hierauf wird der Hahn *H* umgestellt, so daß die Druckleitung angeschlossen ist. Durch den Druck auf das geschmolzene Wachs wird letzteres in die Poren der Gegenstände getrieben. Nach Öffnen des Deckels, nachdem vorher die Druckluft durch das Überdruckrohr *U* abgelassen wurde, stellt man die getränkten Objekte zwecks Abkühlung an einem kühlen Ort auf. Ist das Modell getränkt, so muß man die auf der Oberfläche vielfach noch zurückbleibenden Reste von Paraffin oder Wachs durch Abwischen entfernen, am besten unter Zuhilfenahme eines mit Benzin getränkten Wattebausches, da sonst die vielfach auf der Oberfläche vorhandenen feinen Reliefs und Zeichnungen nicht deutlich genug zum Ausdruck kommen.

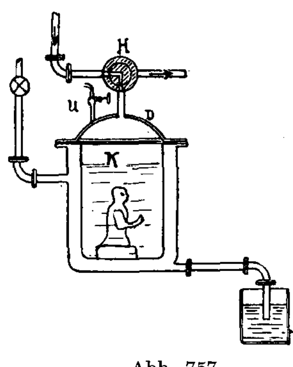


Abb. 757.

Da die Porenfüllung bei Paraffin selbst beim vorgenannten Arbeiten nicht mathematisch genau ist, weil sich Paraffin bekanntlich beim Erstarren zusammenzieht, so schlägt H. STOCKMEIER[1]) eine Mischung vor, die Reten enthält und sich beim Erstarren ausdehnt. In den meisten Fällen genügt jedoch das Imprägnieren mit Paraffin, Wachs oder Mischungen beider.

Bevor man nun zu dem Leitendmachen übergeht, ist es sehr wesentlich, zu lackieren. Die gut imprägnierten Gegenstände werden zu diesem Zweck, nachdem man an geeigneten Stellen Kupferschrauben eingedreht hat (zur späteren Einhängung in das Bad), mit einem Lack überpinselt, den man durch Auflösen von 25 g Guttaperchapapier in 75 g Chloroform und nachherigen Zusatz von 100 g Benzol erhält. Es wird nur der klar abgesetzte oder filtrierte Lack verwendet. Durch diese Lackierung wird die Oberfläche sehr gleichmäßig. Der Graphit haftet besser als auf der unlackierten Oberfläche, so daß damit ein sicheres Arbeiten erzielt wird. Will man das Leitendmachen ohne vorheriges Lackieren vornehmen, so geschieht dies nach dem Anbringen der Stromzuleitungen, solange das Wachs noch weich ist, damit der Graphit oder das Bronzepulver besser haftet. Bei der Anbringung der Stromzuleitungsdrähte muß darauf Bedacht genommen werden, daß diese möglichst an solchen Stellen angebracht werden, an denen man die entstehenden Einkerbungen des Niederschlages nicht störend bemerkt. Auch empfiehlt es sich, die Auflagestellen für diese Drähte während der Niederschlagsarbeit öfters zu wechseln. Das Leitendmachen erfolgt nach den bereits früher beschriebenen Methoden. Im besonderen ist hier noch zu erwähnen, daß bei lackierten Objekten der Graphit mit verdünntem Spiritus angerührt und der Brei auf der ganzen Oberfläche gleichmäßig aufgetragen wird. Nach dem Trocknen wird der Gegenstand mit der Graphitierbürste aufs sorgfältigste blankgebürstet und ist zum Einhängen in das Bad fertig. Trotz sorgfältigster Arbeit beobachtet man jedoch zuweilen, daß vertiefte, der Graphitierbürste schwer zugängliche Stellen schlecht oder gar nicht decken.

Solche Stellen werden zweckmäßig vorher mit einem Brei von feinstem Kupferpulver und Zapon- oder Guttaperchalack überzogen und nach dem Trocknen übergraphitiert. Man erreicht auf diese Weise, daß sich auch solche schwer zugänglichen Stellen ohne besondere Zuleitung rasch mit einem Niederschlag überziehen. Nach

[1]) Galvanoplastik (SV.).

einem anderen Verfahren[1]) sollen Gegenstände zweckmäßig dadurch metallisiert werden, daß man sie zuerst mit einem flüssigkeitsdichten Lacküberzug präpariert und auf diesen Blattmessing, Kupfer oder Silber aufträgt. Einen ähnlichen Weg schlägt O. BORNHAUSER ein, der die zu metallisierenden Gegenstände mit Hilfe von Klebstoffen mit Bleiblech überzieht, das den Vorzug größter Dehnbarkeit beim Aufpressen besitzt[2]).

Der Kupferüberzug selbst bietet, wenn das Leitendmachen sorgsam ausgeführt wurde, keinerlei Schwierigkeiten. Im allgemeinen wird die Kupferschicht bei kleineren Gegenständen selten über 0,1–0,2 mm stark gemacht. Nur bei großen Gegenständen, wie bei Monumentalfiguren, wendet man Niederschlagsdicken von 1 mm und darüber an. Größere Figuren, Büsten, Vasen und dergleichen werden auch nachträglich ziseliert, um die Feinheiten des Gipses usw. im Kupferüberzug wieder zu erhalten. Sehr häufig werden solche Figuren, nachdem sie gekratzt wurden, grün oder braun patiniert, wodurch sie das Aussehen alter Bronzen gewinnen und deshalb auch den Namen „Galvanobronzen" führen.

### 3. Metallisieren der Holzhefte chirurgischer Instrumente.

Man verfährt hierbei auf folgende Art:

Die Hefte werden in Wasser gelegt, damit sie sich darin vollsaugen, dann trocken abgerieben, mit Damarlack überzogen und gut graphitiert. Man verhindert dadurch, daß die Hefte erst im sauern Kupferplastikbad quellen, wodurch der erste dünne Niederschlag platzen könnte. Recht praktisch erweist sich auch ein Auskochen der Holzhefte in heißem Paraffin und nachheriges Graphitieren. Der Griff ist bis an die Klinge zu graphitieren, so daß der Graphit mit dem Stahl in leitender Verbindung steht. Man befestigt nun den Einhängedraht an der Klinge und hängt das Instrument mit dem Griff nach unten so tief in das cyanidische Kupferbad, daß auch der Stahl etwa 1 cm tief eintaucht. Man läßt die Instrumente solange im Bad, bis der eingetauchte Teil der Klinge leicht, aber doch durchaus verkupfert ist. Nun werden die Gegenstände herausgenommen, abgespült und in das saure Kupferplastikbad gebracht. Man taucht die Objekte so tief ein, daß die Lösung nur mit dem Teil der Klinge in Berührung kommt, welcher bereits verkupfert ist. Man läßt also den verkupferten Teil der Klinge etwa 5 mm aus dem Bad herausragen, um zu verhindern, daß der Stahl angegriffen wird. Auf diese Art erzielt man auch ein festes Haften und ein inniges Verwachsen des Kupferniederschlages mit dem Stahl, so daß beim nachherigen Schleifen der Kupferschicht der Übergang vom Stahl zum Holzheft kaum wahrnehmbar ist, beim nachherigen Vernickeln fast ganz verschwindet.

Während man anfänglich mit 1 V Badspannung arbeitet, verwendet man zum Verstärken des Niederschlages 1,5–2 V, bei einer Elektrodenentfernung von 15 cm. Nach 24stündiger Verkupferungsdauer werden die Hefte gespült, getrocknet, überfeilt, um den warzigen Niederschlag zu glätten, hierauf nochmals eingehängt und mit schwachem Strom etwa 10 Stunden im Bade belassen. In der gleichen Art lassen sich für die Möbelindustrie Beschläge, Einsätze und dergleichen metallisieren.

### 4. Verkupfern von Glas, Marmor und dergleichen.

Um Glas, Marmor und ähnlichem Material das Aussehen eines Metallgegenstandes zu verleihen und um gleichzeitig einen Schutz gegen Witterungseinflüsse zu erreichen, wird vielfach ein dünner Kupferüberzug aufgetragen, der nachträglich

[1]) Oe.P. 59311 vom 15. 12. 1912; A. FREI, Zürich.

[2]) D. Patanm. B 94909 vom 7. 6. 1920, zurückgezogen 24. 11. 1921.

in beliebiger Weise durch einen anderen galvanischen Überzug oder durch entsprechende Färbung oder Patinierung einen anderen Charakter erhalten kann. Man macht von diesem Verfahren Gebrauch bei der Herstellung von Inschrifttafeln, insbesondere Grabtafeln. Das Leitendmachen erfolgt in der bereits beschriebenen Weise, meist nach vorhergehendem Sandstrahlmattieren (um ein gutes Haften des Überzuges zu erreichen), durch Graphitieren, durch Aufspritzen eines dünnen Breies von Kupferbronze mit Zapon usw.

Eine große Anwendungsmöglichkeit galvanoplastischer Kupferniederschläge findet sich in der Spiegelglasüberkupferung. Nachdem die Gläser auf einer Seite mit einem Silberüberzug versehen wurden, werden sie zwecks Festigung dieses sehr dünnen Silberbelages mit einer Schicht von Kupfer galvanoplastisch überzogen. Man führt diesen Prozeß sowohl bei flachen Spiegeln wie auch bei gläsernen Reflektoren aus und verfährt in der Weise, daß man die Gläser zuerst mit Benzin fettfrei macht und am besten mit Kieselgur oder kieselsaurer Magnesia reinigt, dann mit Wasser spült, hierauf mit einer schwachen Zinnsalzlösung behandelt und auf diese noch nasse Fläche die chemische Versilberung aufträgt. Bei flachen Spiegeln geschieht dies durch Einlegen in eine wäßrige Lösung von 10 g/l Silbernitrat. Hierauf setzt man pro Liter Lösung 100 $cm^3$ einer 10proz. Formaldehydlösung zu, worauf die Silberfällung sofort einsetzt. Man braucht pro $m^2$ Glasfläche etwa 10 Liter Silbersalzlösung und 1 Liter der Formaldehydlösung.

Gläserne Parabolspiegel werden oft mit einer solchen Mischung aus beiden Lösungen gespritzt, indem man die Spiegel zuerst anwärmt, die Lösungen aus zwei verschiedenen Düsen zusammenlaufen läßt und sie gemeinsam auf die Spiegel spritzt. Das Versilbern geht dann glatt vonstatten. Die so versilberten Gläser werden hierauf gespült und zweckmäßig unter Anwendung des eingangs erwähnten LPW-Metallplastikverfahrens[1]) mit dem gewünschten Kupferüberzug versehen, der nachträglich auch noch vernickelt oder verchromt werden kann. Meistens wird die verkupferte Rückseite lediglich mit einem Aluminiumbronzelack überzogen.

Das Einhängen der Spiegelgläser geschieht selbst bei großen Flächen senkrecht unter Benutzung von Gestellen, auf denen die Gläser ruhen, und von denen aus durch Kontaktfedern aus Kupfer die negative Stromzuleitung erfolgt. Um ein besseres Haften der Kupferhaut an den Rändern zu erhalten, werden die Ränder des Glases auch angerauht, entweder durch Behandlung mit Sandstrahl oder mit Flußsäure. Einen anderen Weg schlägt L. NAST, Hamburg[2]), ein, dessen Verfahren durch folgenden Patentanspruch gekennzeichnet ist:

„Spiegel mit einer die spiegelnde Silberschicht schützenden, die metallisch gemachten schmalen Seitenflächen des Spiegelglases umgreifenden Metallschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die schmalen Seitenflächen des Spiegelglases als Steilfacette ausgebildet sind, d. h. mit der spiegelnden Flächenebene einen weniger als 90° betragenden steilen Winkel bilden."

Parabolspiegel aus Glas setzt man entweder auf kupferne Einhängegestelle oder man besorgt die Stromzuleitung mittels der bekannten spiraligen, versilberten Gespinste oder weichen Antennenlitzen, welche einfach von einer gemeinsamen Leitung aus lose an die versilberte Glasfläche angelegt werden.

Von diesen Kontaktstellen aus wächst der Kupferniederschlag sehr schnell, der Silberniederschlag erscheint schon nach kurzer Zeit gedeckt.

### 5. Überzüge auf Porzellan (Metallporzellan).

Die Verkupferung von Porzellan findet in der Praxis Anwendung, um Hochspannungsisolatoren innen und außen mit einem dünnen, metallischen Niederschlag zu versehen. Man hat beobachtet, daß eine wesentliche Verbesserung in bezug auf

[1]) DRP. 668274 vom 14. 1. 1937. — [2]) DRP. 488587 vom 5. 6. 1926.

die elektrischen Eigenschaften solcher Isolatoren für hohe Spannungen dadurch erreicht wird, daß man bestimmte Flächen mit einem dünnen Metallüberzug versieht, zu dessen Herstellung der galvanoplastische Kupferniederschlag vorzüglich geeignet ist. Ein weitaus größeres Gebiet stellt jedoch die Erzeugung des sogenannten Metallporzellans dar, und zahlreiche Werke beschäftigen sich heute mit dessen Fabrikation. Hierbei wird Gebrauchsgeschirr aus Porzellan oder Steinzeug, wie Kannen, Tassen usw., auf der Außenseite mit einem 0,1–0,2 mm starken Kupferniederschlag versehen, der nachträglich durch Abschleifen, Bürsten und Polieren geglättet und schließlich vernickelt, verchromt, versilbert oder vergoldet wird. Man erzielt hierbei ein sehr beliebtes Gebrauchsgeschirr, das den Vorteil des Metalles mit dem des Porzellans in sich vereinigt. Derartige Geschirrteile lassen sich auf der inneren Seite bequem reinigen, zeigen außen das schöne blanke Aussehen eines polierten Metallgegenstandes und haben noch den besonderen Vorteil, gegen Bruch weniger empfindlich als ein Porzellangegenstand ohne äußere Metallschicht zu sein. Letzteres ist auch der Grund, weshalb sich derartiges Geschirr besonders für den Gebrauch auf Schiffen und anderen Fahrzeugen eingeführt hat.

Das Leitendmachen kann in der bereits beschriebenen, in der Keramik üblichen Weise durch Einbrennen von metallhaltigen Lösungen in Verbindung mit Reduktionsmitteln erfolgen. Verschiedene Porzellanfabriken liefern derartiges, mit einem leitenden Untergrund versehenes Porzellangeschirr an die Metallwarenfabriken, die alsdann lediglich die zusätzliche Metallisierung auf galvanoplastischem Wege vornehmen. Hierbei wird zweckdienlich folgender Arbeitsgang eingehalten:

Die eingebrannte Metallschicht wird mit einer weichen Messingdrahtzirkularbürste, vierreihig, 100 mm Durchmesser, naß gekratzt, bei etwa 600–700 U/min des Kratzständers. Das Kratzen geschieht nur ganz leicht, so daß die matte Metallschicht eben schön glänzend wird. Dann wird mit reinem Wasser gespült und sofort ins saure Kupferbad gehängt. Sehr wichtig ist, daß die Einhängehaken stets metallisch rein sind, da, falls kein guter Kontakt vorhanden ist, an der Aufhängestelle sich zuerst eine Schwarzfärbung zeigt und dann die Metallschicht abgelöst wird. Als Aufhängehaken verwendet man gewöhnliche S-Haken, die vor jedesmaligem Gebrauch gelbgebrannt werden. Der Haken soll an der Aufhängestelle nicht klemmen, um keine Schatten in dem Niederschlag zu verursachen. Das Bad muß so arbeiten, daß in wenigen Minuten auf der gesamten Oberfläche Kupfer niedergeschlagen wird, andernfalls leidet die eingebrannte Metallschicht, und beim späteren Durchkratzen entstehen, besonders an verdeckten Stellen, z. B. zwischen Tülle und Körper oder zwischen Griff und Körper, Blasen.

Im allgemeinen verkupfert man 4 Stunden und erhält einen schönen, gleichmäßigen und starken Niederschlag, der an der Schwabbelscheibe auf Hochglanz poliert wird. Stellen zwischen den Griffen, überhaupt alle Stellen, die man mit der Schwabbel schlecht erreicht, werden von Hand poliert. Ein mit Petroleum befeuchteter Lappen wird mit weißer Polierpaste eingerieben und mit dem so vorbereiteten Lappen die zu polierenden Stellen fest abgerieben und mit reinem Flanelllappen nachgeputzt, bis die gewünschte Politur erreicht ist. In der gleichen Weise wird die Vernicklung poliert. Nur beim Silberpolieren verwendet man an Stelle weißer Poliermasse eine grüne, chromoxydhaltige Paste, sofern nicht mit Stahl oder Blutstein poliert wird. Billigeres Metallporzellan wird nur 2 Stunden verkupfert, gut durchgekratzt und dann versilbert. Soll das Porzellan verchromt werden, so vernickelt man nach dem Verkupfern 20 Minuten. Bei der Schwerversilberung, die später auf Hochglanz poliert wird, entfettet man nach der Kupferpolitur im elektrolytischen Entfettungsbad, verquickt und versilbert im Vorversilberungsbad etwa $^1/_4$ Minute, kratzt dann wieder durch und hängt ins Silberbad ein.

Neben diesem Metallporzellan mit Kupferunterlage wird auch echtes Silberporzellan erzeugt, das den Qualitätsstempel $^{1000}/_{1000}$ trägt. Hier wird auf der eingebrannten Metallschicht im Silbergalvanoplastikbad direkt eine starke Silberschicht, die meist mit Stahl und Blutstein auf Hochglanz poliert wird, abgeschieden.

Außer dem vorerwähnten Einbrennverfahren sind noch folgende Verfahren zum Leitendmachen von Porzellan bekannt:

Nach dem E.P. 152835[1]) erhält man eine zum Übergießen nichtleitender Gegenstände mit Kupfer geeignete Lösung, wenn man wie folgt vorgeht:

Eine konzentrierte Kupfersulfatlösung wird zu einer starken Hydrazinsulfatlösung zugesetzt, bis ein hellblaues Pulver ausfällt. Dieses wird in Wasser suspendiert und nacheinander behandelt mit Ammoniak, Natronlauge und etwas Hydrazinsulfat, wodurch eine klare Flüssigkeit entsteht, die beim Erhitzen auf nichtleitenden Oberflächen, wie Glas, Porzellan usw., eine bleibende Kupferschicht hervorruft.

Nach einem Verfahren von M. Enderli, Karlsruhe[2]), erhält man leitende Kupferüberzüge auf Glas, Porzellan und dergleichen durch Erhitzen eines Überzuges von ameisensaurem Kupfer unter Ausschluß einer oxydierenden Atmosphäre, wonach sich Schichten von tausendstel bis zu mehreren Millimertern Stärke erhalten lassen sollen. Das Verfahren wird als geeignet bezeichnet z. B. zur Verkupferung von Glas und Porzellan, Kunstharz und Metallen, ferner zum Hervorbringen von Lüsterfarben, zum Einbrennen von Kupfer oder Kupferverbindungen auf keramischen Stoffen, zur Erzeugung von Glasuren, zum Überziehen von Asbestdichtungen usw. Dieser Weg zum Leitendmachen dürfte sich jedoch für die Technik im allgemeinen als zu teuer erweisen.

In der Metallporzellanindustrie war es früher üblich, den für die nachfolgende Verkupferung notwendigen Überzug durch Einbrennen von fein pulverisiertem Graphit in Verbindung mit Lacken vorzunehmen. So bezeichnet das Verfahren von S. Heller und K. Baumgartl, Teplitz[3]), eine Mischung von 5 Teilen Petroleum und 12 Teilen Goldgraphit als besonders geeignet, um bei einer Temperatur von etwa 200° in der Muffel als leitende Schicht eingebrannt zu werden. Neben Petroleum sollen auch Birkenäther oder Asphalt geeignet sein.

Ein anderes Patent von L. Heller, Teplitz[4]), benutzt ebenfalls Mischungen von Graphit mit geeigneten Ölen, die schon beim Antrocknen bei etwa 80° einen gutleitenden Überzug auf Porzellan und dergleichen geben sollen. Die Patentansprüche lauten:

1. Mittel zum Festhalten von Metallüberzügen auf keramischen Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß dasselbe aus einem feingemahlenen Gemisch aus etwa 5 Tl. Leinöl, 5 Tl. Terpentinöl, 250 Tl. Elfenbeinschwarz, 180 Tl. Harz und 420 Tl. geschlämmtem Graphit besteht.
2. Verfahren zur Erzielung haltbarer Metallüberzüge auf keramischen Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß letztere mit einem Mittel nach Anspruch 1 überzogen, nach Lufttrockenwerden des Überzuges auf etwa 80° C erhitzt und nach dem Abkühlen die Oberfläche auf Hochglanz poliert wird.

Einen weiteren Weg zur Erzielung leitender Oberflächen auf keramischen Gegenständen zeigt das Verfahren von A. Gerbing, Bodenbach[1]), bei dem ein Brei von Galvanographit mit Wasserglas aufgetragen wird. Durch Eintrocknen und nachheriges Blankbürsten wird ein gut festhaftender, leitender Überzug erhalten, der

---

[1]) Vom 5. 9. 1919; J. D. Smith, London.
[2]) DRP. 318402 vom 11. 4. 1917, gelöscht 10. 10. 1922.
[3]) DRP. 189410 vom 11. 9. 1906.
[4]) DRP. 286537 vom 12. 10. 1913.
[5]) DRP. 207290 vom 11. 2. 1908.

in der Praxis bei der Erzeugung von Elektroporzellan weitgehende Anwendung findet.

Auch P. MARINO, London[1]), benutzt zur Metallisierung keramischer Gegenstände eine Alkalisilikatschicht zum Ausfüllen der Poren und erzeugt gleichzeitig eine Silberschicht durch Reduktion einer alkalischen Chlorsilberlösung, die durch einen Zusatz von Ammonfluorid besonders für den vorliegenden Zweck wirksam gemacht wird.

Nach einem anderen Verfahren wird die Porzellanoberfläche mit einer Silberfluoridlösung überzogen, der Einwirkung von Leuchtgasdämpfen ausgesetzt, schließlich auf etwa 50° erhitzt und mit Schwefelkohlenstoffdämpfen behandelt.

Einen recht originellen Weg schlägt A. F. EYSSEN, Heerlen bei Limburg, Holland[2]), ein, um Gegenstände aus Porzellan oder Glas elektrisch leitend zu machen, indem er die zu behandelnde Oberfläche erst mit dem Sandstrahlgebläse mattiert und die mattierte Oberfläche mit einer Messingbürste, am besten mit einer Zirkularkratzbürste, mit wenig Glycerin bürstet, wobei sich die Oberfläche mit einer festhaftenden Messingschicht überzieht. An Stelle des sandstrahlmattierten Porzellans kann auch sogenanntes Bisquitporzellan benutzt werden.

Die praktische Nachprüfung des Verfahrens ergab, daß der so erzeugte Messingüberzug sich einwandfrei im Kupferplastikbad verkupfern läßt und der Überzug sehr rasch deckt.

Der Vollständigkeit halber seien noch folgende Patente erwähnt:

DRP. 328553 vom 26. 8. 1913, Elektro-Ceram-GmbH., Lahr/Baden,
DRP. 325293 vom 27. 6. 1915, H. WELTE, Znaim,
DRP. 328774 vom 21. 9. 1913, H. WELTE, Znaim.

In dem letztgenannten Patent sind besondere Fassungskörper beschrieben.

### 6. Herstellung von Reliefdekors auf Glas.

Will man Gläser, Vasen, Bowlen und dergleichen mit galvanoplastischen Reliefdekors versehen, so trägt man als leitende Schicht ein Gemisch von Silberleitungsemaille mit Spicköl auf, brennt in einer Muffel bei schwacher Rotglut ein und schlägt dann Kupfer oder Silber elektrolytisch darauf nieder. Auf diese Weise lassen sich u. a. auch keramische Gegenstände, wie Tassen, Kannen usw., gewebeartig mit einem Netzwerk von Arabesken und feinen Linien überziehen, die nach Überarbeitung durch den Graveur und Ziseleur künstlerisch wirkende Objekte ergeben.

### 7. Überziehen von Spitzen, Geweben und feinen Geflechtsbildungen.

Meistens taucht man derartige Teile in geschmolzenes Wachs, entfernt den Überschuß durch Pressen zwischen Löschpapier und erzeugt die leitende Schicht durch Graphitieren, Aufspritzen eines Breies von Kupferschliff in Zapon oder nach einer der bereits beschriebenen Methoden. Der hierauf vorzunehmenden Überkupferung im sauren Kupferbad folgt meistens eine galvanische Versilberung oder Vergoldung. Bei sehr zarten Objekten wird man zweckmäßig die leitende Schicht auf nassem Wege auftragen, wie dies im nächsten Abschnitt ausführlich beschrieben wird.

Die viel bewunderten vergoldeten oder versilberten Seidenstoffe, Samte, Felle und Federn, sind nach dem Verfahren der Metallisierung durch Elektrodenzerstäubung mit dünnen, äußerst biegsamen Edelmetallüberzügen versehen.

[1]) DRP. 271403 vom 3. 9. 1912.
[2]) DRP. 419891 vom 28. 11. 1924.

Hierbei kommen galvanoplastische Methoden nicht zur Anwendung, weil die für solche Zwecke zulässigen Schichtdicken nur nach Millionstel Millimeter gehen dürfen; andernfalls würden diese Stoffe ihre Geschmeidigkeit verlieren.

Dieses Verfahren ist natürlich auch anwendbar für Glas, Papier und andere Nichtleiter, welche man ganz oder teilweise aus besonderen Gründen mit Metall überziehen will.

Der so erzeugte hauchdünne Untergrund kann auf galvanoplastischem Wege verstärkt werden, wie dies z. B. bei der früher beschriebenen Herstellung von Schallplattenmatrizen in großem Umfang bereits geschieht.

### 8. Das Verkupfern von Pflanzenteilen, Insekten und dergleichen.

Für das Gelingen derartiger Überzugsgalvanoplastik ist sorgfältigste Vorbereitung der Teile notwendig. Vor allem müssen diese einem ganz langsamen Trocknungsprozeß unterworfen werden, da sonst unliebsame Formänderungen eintreten. Tannenzweige z. B. krümmen sich bei zu raschem Trocknen, verlieren ihre Nadeln usw., weshalb man das Trocknen zweckmäßig mit Hilfe von feinem Sand vornimmt. Will man z. B. eine Rosenknospe mit Kupfer überziehen, so wird man zunächst den Stiel durch einen dünnen Kupferdraht stützen, ein geeignetes Glasgefäß zu etwa ein Drittel mit ganz feinem Sand anfüllen und in diesen die Rose mit dem Stiel hineinstecken. Alsdann füllt man das ganze Gefäß vorsichtig mit feinem Sand, bis die Rose völlig damit überdeckt ist, und läßt den Behälter 3–4 Tage an einem mäßig warmen Ort unberührt stehen. Der feine, trockne Sand entzieht hierbei der Rose fast alle Feuchtigkeit ohne wesentliche Formänderung, so daß man nach vorsichtigem Entfernen an das Leitendmachen der Oberfläche herangehen kann. Vorteilhaft ist es auch, zur Entziehung der Feuchtigkeit die Pflanzenteile in einer Lösung von Kampfer in Benzol einige Zeit (etwa 10 Stunden) stehen zu lassen, da hierbei auf dem Wege der Osmose sämtliche Feuchtigkeit in den Zellen durch die Kampferlösung ersetzt wird, welche sich später beim Trocknen in Sand rasch wieder verflüchtigt.

Zum Zwecke des Leitendmachens wird mit einem Spritzapparat ein dünner Kopal-, Guttaperchalack oder Kollodiumlösung allseitig vorsichtig aufgetragen und die Pflanze nach gutem Trocknen in eine alkoholische Silbernitratlösung eingetaucht. Nach dem Abtropfen hängt man die Pflanze in ein verschließbares Gefäß, leitet längere Zeit Schwefelwasserstoff ein, wodurch sich auf der Oberfläche eine stromleitende Schicht von Schwefelsilber bildet. Nach erneutem Trocknen erfolgt das Einhängen in das Kupfergalvanoplastikbad, in dem sich bei niederer Stromdichte von 0,25–0,5 A/dm² rasch ein allseitig deckender Kupferniederschlag bildet. Liegen größere Pflanzenteile vor, so kann man die leitende Schicht — nach dem Trocknen und Überziehen mit Kopal- oder Guttaperchalack — auch durch Überziehen von Bronzepulver erzielen. Zweckmäßig ist hierbei, den käuflichen Kupferschliff, der stets mehr oder weniger fett und meist kupferoxydhaltig ist, durch Waschen mit Äther, Tetrachlorkohlenstoff oder dergleichen zu entfetten und das Kupferoxyd durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure zu entfernen.

In ähnlicher Weise wie vorbeschrieben lassen sich auch Käfer, Schmetterlinge und dergleichen metallisieren, und E. RICHTER, Berlin-Frohnau[1]), hat hierzu eine sehr ausführliche Beschreibung gegeben. Über die Vorbereitung und das Leitend-

---

[1]) Z. Metall- u. Schmuckw.-Fabr. 20 (1939) S. 208/9.

machen von Käfern entnehmen wir hieraus als Beispiel die Beschreibung, wie sie bei der Metallisierung eines Käfers einzuhalten ist:

„Es empfiehlt sich, ein Stück Naturbims, ein Korkstück oder am besten Eichenrinde zu wählen. Nun besorgt man sich aus einer Handlung einen unlädierten Käfer und läßt ihn so präparieren, als ob er kriecht. (Der Insekten-Sammler präpariert anders.) Man faßt mit Daumen und Zeigefinger der rechten Hand den Kopf der Präpariernadel und sticht diese so in den verhältnismäßig weichen Untergrund ein, daß sie möglichst wenig auffällt. Die Linke drückt mit Hilfe einer Pinzette winzige Drahtkrampen vorsichtig hinter die paarigen Endklauen des Käferfußes, ohne dabei die leicht zerbrechlichen Tarsenglieder zu beschädigen. Wenn die Montage befriedigend ausfällt, muß man den Käfer wieder vorsichtig lösen, um ihn leitend zu machen: Die Krampen werden gelüftet, die Nadel vorsichtig nach oben gezogen und der Käfer hiermit behelfsmäßig anderweitig befestigt. Auf der Unterfläche des Sockels befestige man die Zuleitungsdrähte und mache den Untergrund nach einer der schon früher bekannt gegebenen Methoden leitend, ebenso verfährt man mit dem Käfer. Dann setzt man das Objekt endgültig auf seinen Standort, drückt die Krampen ein, knipst mit einer scharfen Zange den Nadelschaft dicht an der Oberseite der Flügeldecke ab und bessert aus. Man kann auch folgendes altes, aber recht zuverlässiges Rezept verwenden: Der ganze Gegenstand einschließlich des blanken Zuleitungsdrahtes wird mit folgender Lösung bestrichen: 70 g Schwefelkohlenstoff, 0,5 g Kautschuk, 4 g Wachs, 5 g Phosphor, 4 g Asphalt und 5 g Terpentinöl. Kleinere Gegenstände können ganz eingetaucht werden. Das Bestreichen erfolgt des Geruches und der leichten Entzündbarkeit (ca. 50°) wegen am besten im Freien. Hierauf läßt man den Gegenstand trocknen, was in 5 bis 10 Minuten erfolgt, und taucht ihn in eine Lösung aus 1 g Höllenstein in 300 g Wasser. Dadurch überzieht er sich mit einer ganz feinen, bleigrauen Schicht, die die Elektrizität sehr gut leitet. Noch höher wird die Leitfähigkeit, wenn man den versilberten Gegenstand mit einer Lösung aus 1 g Goldchlorid in 100 g Wasser überstreicht. Dadurch schlägt sich noch eine Schicht nieder, die den ganzen Gegenstand braun färbt. Jetzt ist das Objekt zur Aufnahme des Niederschlages vorbereitet und kann sofort benutzt werden; man kann auch den Prozeß unterbrechen und den Gegenstand beliebig lange aufbewahren.“

### 9. Verkupfern von Erstlingsschuhen.

Der Vollständigkeit halber sei auch dieses Verfahren kurz beschrieben. Hierbei versieht man die Schuhe zuerst im Innern mit einer Kupfer- oder Bleiblechsohle, die nicht nur den Zweck der Versteifung, sondern auch einer Stromzuführung von innen heraus erfüllt. Diese Blecheinlage steht durch einen angenieteten Kupferdraht mit einem außen um den Sohlenrand laufenden dünnen Kupferdraht in Verbindung, dessen freies Ende zum Aufhängen im Bade und zur Beschwerung mit einem kleinen Bleigewicht verwendet wird.

Nach dieser Vorbereitung werden die Schuhe in geschmolzenes Ceresin oder Prägewachs getaucht, das höchstens 50° warm sein darf, da sonst das dünne Leder sich zusammenzieht und der Schuh deformiert wird. Nach 1–2 Minuten langem Liegenlassen im geschmolzenen Wachs ist das Tränken beendet. Man läßt die gewachsten Schuhe nach dem Ausstopfen mit Papier abkühlen, bürstet sie dann mit einer Graphitierbürste blank, legt die kupfernen Zuleitungsdrähte und das Sohlenblech (durch Abschaben des Wachses mit einem Messer) frei und bürstet hierauf Bronzepulver oder Graphit auf. Nach dem Abblasen des Graphitüberschusses und Entfernung der Papiereinlage hängt man in das Kupfergalvanoplastikbad ein. Man muß zuerst mit schwachem Strom arbeiten, anfänglich 0,5 V; wenn der ganze Schuh überzogen ist, steigert man die Spannung bis auf 1 V und verkupfert etwa 12 Stunden. Der Kupferüberzug ist dann genügend dick, so daß er blankgebürstet und poliert werden kann. Die verkupferten Schuhe können entweder altkupfern gefärbt, patiniert oder galvanisch vergoldet, versilbert und „oxydiert“ werden.

## IV. Verfahren zur Erzeugung von Schutzüberzügen gegen mechanische und chemische Einflüsse.

### 1. Allgemeines.

Durch die Ersparnis wertvoller Metalle unter Verwendung billiger Grundmetalle hat dieses Anwendungsgebiet für den Apparatebau besondere Bedeutung gewonnen, da durch starke galvanische Überzüge solchen Apparateteilen die Eigenschaft des Überzugsmetalles verliehen wird. Man macht sich hierbei gleichzeitig das höhere Korrosionsschutzvermögen reiner Metalle zunutze, die in dieser Hinsicht den hüttenmännisch gewonnenen Metallen weit überlegen sind. Zu den hierfür in der Technik benutzten Metallen gehören in erster Linie Kupfer, Nickel, Blei, Zinn, Silber und Gold, wozu noch neuerdings der elektrolytische Hartchromüberzug kommt, über den alles Erforderliche in dem Kapitel „Hartverchromung“[1]) nachzulesen ist.

Zweifellos besteht in der chemischen Industrie ein weitgehendes Bedürfnis, Maschinen- und Apparateteile gegen die Einwirkung stark wirkender Chemikalien, Säuren und dergleichen zu schützen, wobei man neben feuerflüssigen Überzügen auch zusätzlich galvanische Überzüge verwendet. In vielen Fällen, z. B. bei porösem Grundmetall, ist ein derartiges Verfahren sogar besonders vorteilhaft, weil durch den feuerflüssig aufgetragenen Überzug ein Verschließen der Poren erreicht werden kann und der nachträglich elektrolytisch aufgetragene Metallniederschlag den erforderlichen Korrosionsschutz verleiht.

In dieses Gebiet gehört z. B. die galvanische Verzinnung feuerflüssig verzinnter Milchkannen[2]), die elektrolytische Verbleiung feuerflüssig verbleiter Apparateteile, die Verchromung feuerflüssig verzinnter Eindampfschalen und anderes mehr. Es ist also durchaus nicht etwa abwegig, einen z. B. 8 mm stark homogen verbleiten Kocher mit einem elektrolytischen Bleiüberzug von 1–2 mm Stärke zu versehen, wenn es sich darum handelt, eine gegen bestimmte chemische Einflüsse besonders widerstandsfähige Auskleidung zu erhalten. Vorzugsweise wird man sich dieser Überzugsgalvanoplastik dort bedienen, wo aus Gründen der mechanischen Festigkeit Guß, Gußstahl, Schmiedeeisen usw. anzuwenden sind. Die in reiner Form aufgetragenen elektrolytischen Überzüge oder auch deren Legierungen ermöglichen, dem Grundmetall den gewünschten Korrosionsschutz zu geben, vorausgesetzt natürlich, daß der elektrolytische Niederschlag dicht und in genügender Stärke aufgetragen wird.

In dieser Richtung wurden früher vielfach große Fehler begangen, die dieses an sich sehr wichtige Anwendungsgebiet in Mißkredit brachten.

Es ist ein besonderes Verdienst von H. M. Forstner[3]), der sich mit derartigen Arbeiten sehr eingehend beschäftigt hat, auf die hier zu beachtenden Punkte und in zahlreichen Publikationen auf den Wert der verschiedenen elektrolytischen Metallüberzüge für den Apparatebau hingewiesen zu haben.

Für die Brauchbarkeit derartiger Arbeiten ist das einwandfreie Haften des galvanoplastisch aufgetragenen Metallüberzuges außerordentlich wichtig, da nicht, wie beim feuerflüssigen Plattieren, die aufeinanderliegenden Metallschichten verschweißt sind. Das Haften erfolgt vielmehr lediglich durch Adhäsion und wird natürlich durch entsprechende Vorbehandlung des Grundmetalles, z. B. durch Aufrauhen im Sandstrahlgebläse, durch Beizen oder Brennen, oder auch durch anodische Vorbehandlung begünstigt.

---

[1]) Siehe S. 617.
[2]) O. Hertling, Hamburg: DRP. 507858 vom 29. 9. 1928.
[3]) Metallwirtsch. 9 (1930) S. 508/10.

Zum gleichen Zwecke können galvanisch oder feuerflüssig aufgetragene Zwischenschichten dienen, die unter Umständen durch nachfolgende thermische Behandlung eine oberflächliche Legierungsbildung der aufeinanderliegenden Metallschichten herbeiführen können. Gleichzeitig kann dadurch das Haften des Überzugsmetalles gefördert werden, wenn der beim Entstehen des Überzuges sich bildende Diffusionsfilm für diesen Zweck nicht ausreicht.

In diesem Zusammenhang erwähnen wir das Verfahren von SH. O. COWPER-COLES [1]), das einen besonderen Weg zum Schutz von Eisen- und Stahlflächen gegen Zerfressen beschreibt. Der Patentanspruch lautet wie folgt:

„Verfahren zum Schützen von Eisen- und Stahlflächen gegen Zerfressen, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst auf der präparierten Fläche galvanisch ein dicker, schützender Niederschlag von reinem Eisen und alsdann auf diesem schützenden Überzug ein weiterer Niederschlag angebracht wird, welcher Zink enthält."

Dieses Verfahren wurde neuerdings für die Zwecke der Überzugsgalvanoplastik erweitert [2]), zum Zwecke, Überzüge auf Gußeisen, insbesondere gußeisernen Lagerschalen, aus Elektrolyteisen zu erzeugen. Der Patentanspruch lautet:

„Verfahren zum Aufbringen von metallischen Überzügen aus Nichteisenmetallen auf Gußeisen, insbesondere gußeiserne Lagerschalen, unter Verwendung einer Zwischenschicht von Elektrolyteisen, dadurch gekennzeichnet, daß man den gußeisernen Körper nach einer Vorreinigung durch Behandlung mit Salzsäure oder einem anderen Beizmittel oder durch kathodische Vorbehandlung in den Eisenelektrolyten stromlos einsetzt, die Elektrolyse in Gang bringt und die Elektrolyteisenschicht auf den Gußkörper fest niederschlägt."

### 2. Besondere Anwendungen der Kupferüberzüge in der Überzugsgalvanoplastik.

Neben der eingangs beschriebenen allgemeinen Anwendung starker Kupferüberzüge in der Apparatebautechnik hat sich die starke Verkupferung bei gußeisernen Führungs- und Druckwalzen besonders bewährt. Im Vergleich zu den auf anderen Wegen aufgetragenen Schutzüberzügen hat hier der elektrolytische Kupferüberzug den Vorteil, auf dem Grundmetall (Eisen oder Stahl) sehr gut zu haften, weshalb man in großem Umfang Trommeln und Trockenzylinder in der Papier- und Textilindustrie mit starken Kupferüberzügen versieht [3]).

Zuweilen begnügt man sich damit, lediglich die seitlichen Flächen solcher Walzen zu verkupfern, um sie dort gegen chemische Angriffe zu schützen.

Eine weitere wertvolle Anwendung wurde in der Starkverkupferung von Preßkolben gefunden. Es ist bekannt, daß in hydraulischen und anderen Pressen die Packungen in Ledermanschetten einem starken Verschleiß ausgesetzt sind. Wenn man jedoch derartige Preßkolben stark verkupfert, schleift und poliert, so können die Ledermanschetten, ohne sich abzunutzen, leicht auf den verkupferten Flächen gleiten.

Außer den bereits genannten Apparateteilen werden in der Praxis dünnwandige Silberkessel, Wärmerohre, Verdampfer, Kondenstöpfe, Heizschlangen, Zentrifugentrommeln, Schlammpumpen, Siebkörbe für Splitterfänger, Kugel- und Walzenschwimmer, Thermometerrohre, Rührarme, Abstreichplatten u. a. m. stark verkupfert, wobei Kupferauflagen von etwa 1–1,5 mm Stärke benutzt werden.

### 3. Besondere Anwendung starker Nickelüberzüge in der Überzugsgalvanoplastik.

Von starken Nickelüberzügen macht man vor allem überall dort Gebrauch, wo es sich darum handelt, eine harte, der Abnutzung gegenüber widerstandsfähigere

[1]) DRP. 324193 vom 26. 1. 1913.

[2]) TH. GOLDSCHMIDT A.-G., Essen: DRP. 688274 vom 1. 4. 1938.

[3]) U: Engng. Progr. 8 (1927) S. 247/9.

Oberfläche zu erhalten. Vorzugsweise werden deshalb in der Praxis Kugellager, Schiffspropeller, Turbinenschaufelräder, Dieselventilspindeln, Gelenkbolzen u. a. m. damit behandelt, ein Gebiet, das besonders von der Firma Fescol Ltd., London, gepflegt wurde [1]).

Die aufgetragenen starken Nickelschichten dienen jedoch auch vielfach dazu, um Apparateteile, z. B. Öleinspritzdüsen, vor Rost oder vor dem chemischen Angriff bestimmter Säuren zu schützen, wobei besonders maschinelle Einrichtungen, Kessel und dergleichen in Frage kommen, wie sie in der Nahrungsmittelindustrie benutzt werden.

Außerdem hat sich die Starkvernicklung für die Ausbesserung von Rammen und anderen hydraulischen Maschinen in der Praxis bewährt [2]).

W. A. WESLEY [3]) gibt einen Überblick über die Härte und mechanischen Eigenschaften starker Nickelniederschläge, sowie über ihre physikalischen Eigenschaften und Anwendungsgebiete.

Über die Verwendung starker Nickelüberzüge finden sich außerdem zahlreiche Hinweise in der Fachliteratur, von denen hauptsächlich auf die untenstehenden hingewiesen sei [4]).

Für die Anwendung starker Nickelüberzüge kommen vornehmlich folgende Gebiete in Betracht:

1. Ausbesserung abgenutzter oder zu klein bemessener Maschinenteile,
2. Verbesserung des Verschleißwiderstandes von Metalloberflächen,
3. Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit von Apparate- und Maschinenteilen,
4. Herstellung haltbarer Chromüberzüge.

Die unter 1 genannte Ausbesserung abgenutzter Maschinenteile spielt im besonderen im Großmaschinenbau (Schiffbau und dergleichen) eine bedeutende Rolle. Durch die Starkvernicklung können abgenutzte Wellen, Lager, Kolben u. a. m. ohne große Kosten wieder auf ihr ursprüngliches Maß gebracht werden, so daß eine Neuherstellung vermieden werden kann. Auch durch falsche Bemessung oder Bearbeitung zu Ausschuß gewordene Teile lassen sich wieder brauchbar machen [5]). Eine ausführliche Arbeit über die Aufnicklung abgenutzter oder zu stark abgedrehter Maschinenteile veröffentlichte W. A. WESLEY [6]). In dieser Arbeit wird u. a. festgestellt, daß Elektrolytnickel gleichmäßiger im Korn und auch härter ist, als bearbeitetes oder gegossenes Nickel. Es werden Zahlen über die Härte und Dehnbarkeit des abgeschiedenen Nickels gegeben, wobei für den in Frage kommenden Zweck folgende Hartnickelbadzusammensetzung empfohlen wird:

---

[1]) U: Nickel-Bull. 12 (1939) S. 145/8.

[2]) U: Machinery, Lond. (1934) S. 184/5 vom 17. Mai; nach Nickel-Ber. (1934) S. 92.

[3]) Metal Ind., Lond. 53 (1938) S. 303/6; Metal Ind., N. Y. 36 (1938) S. 385/8, 424/6.

[4]) A. HOLLARD: La Galvanoplastie du Nickel sous de Grandes Épaisseurs, Bull. Soc. Enc. Ind. nat. 118 (1912) S. 24/9. J. P. MCLARE: The Repair of Worn Components by Electrodeposition, Trans. Faraday Soc. 20 (1924/5) S. 87/96. R. H. D. BARKLIE und H. J. DAVIES: Effect of Metallic Coating upon Fatigue, Engineer, Lond. 150 (1930) S. 670/3. A. E. WILSON: Les Dépots Électrolytiques du Nickel Épais et leurs Applications, Rev. du Nickel 5 (1934) S. 173/7; nach Nickel-Ber. (1934) S. 182. A. W. HOTHERSALL: The Adhesion of Electrodeposited Coatings to Steel, Trans. electrochem. Soc. 64 (1933) S. 69/85. A. I. WYNNE-WILLIAMS: The Production of Nickel Sheets by Deposition, Metal Ind., Lond. 49 (1936) S. 215/9. W. BLUM und CH. KASPER: Structure and Properties of Nickel Deposited at High Current Densities, Monthly Rev. Amer. Electro-Platers' Soc. 22 (1935) Nr. 5 S. 19/30. Doherty Research Co.: Zylindervernicklung. E.P. 361964 vom 28. 8. 1930, A. Prior. vom 25. 10. 1929. G. R. SHEPHERD (Westinghouse Electric and Manufacturing Co.): Vernickeln von Turbinenschaufeln. E.P. 381102 vom 1. 4. 1932. Mond Nickel Co.: Hartvernicklung. F.P. 830671 vom 11. 12. 1937. A. WINKLER und R. ARNOLD: Glasformenvernicklung. F.P. 830993 vom 28. 11. 1936.

[5]) A. EYLES: Mech. World 91 (1932) S. 287/8.

[6]) Metal Ind., N. Y. 36 (1938) S. 385/8, 424/6.

| | |
|---|---|
| Nickelvitriol . . . . . . . . . . . . . | 120 g/l |
| Chlorammon . . . . . . . . . . . . . | 17 g/l |
| Chlorkalium . . . . . . . . . . . . . | 8,2 g/l. |

Die günstigste Voraussetzung für das Festhaften von Nickelniederschlägen ist das Ätzen des Grundmetalles bis zum Freiliegen seiner kristallinen Struktur in mikroskopischer Größenordnung.

Bei leichter Streifenbildung infolge geringer Verunreinigung von Zink oder Kupfer soll eine Zugabe von 2–3 g/l Chlorammon helfen.

Die unter 2 und 3 genannte Erhöhung des Verschleißwiderstandes sowie der Korrosionsbeständigkeit wurde bereits eingangs erwähnt. Hier läßt sich durch eine Starkvernicklung sowohl die Abnutzung auf ein Mindestmaß beschränken, als auch die Beständigkeit gegen Dampf, Wasser, Seewasser (bei Kolbenstangen von Schiffsmaschinen) und andere Korrosionseinflüsse erhöhen[1]).

Erwähnt sei in Verbindung hiermit noch die Anwendung der Starkvernicklung in der Architektur, z. B. bei Metallfenstern, Schaufensterumrahmungen und dergleichen, wo ein guter Schutz gegen atmosphärische Einflüsse und ein gutes Aussehen erzielt werden können. Die Forderung nach dem Korrosionsschutz des Grundmetalles kann hier nur bei vollkommener Porenfreiheit des Nickelniederschlages erfüllt werden.

Die handelsüblich als porenfrei angesehene Vernicklung von 0,025 mm Dicke genügt diesen hier vorliegenden Anforderungen nicht; man muß zu wesentlich höheren Schichtstärken übergehen.

Ein derartiges Anwendungsgebiet hat sich die Firma L. & C. Arnold, GmbH., Schorndorf (Württ.)[2]), schützen lassen und benutzt vornehmlich für die Erzeugung von Metallmöbeln starke Nickelniederschläge von einer durchschnittlichen Dicke von 0,08 mm.

Technisch liegt dabei die Möglichkeit vor, die Nickelschicht bedeutend stärker (bis zu 3–4 mm) aufzutragen, ohne daß ein Abblättern zu befürchten ist.

Die bei diesen Starkvernicklungen erreichte Haftfähigkeit ist so groß, daß vernickelte Gegenstände nachträglich in verschiedenster Art bearbeitet werden können, z. B. durch Hämmern, Schleifen, Feilen, Drehen, Biegen und Ziehen.

Das Wesentliche des patentierten Verfahrens besteht darin, daß die Gegenstände einer anodischen Schwefelsäurevorbehandlung unterworfen und in einem Bad besonderer Zusammensetzung vernickelt werden. Bei genügend hoher Stromdichte wird durch die Vorbehandlung eine Eisenauflösung und außerdem eine Reinigung der Oberfläche durch die Sauerstoffentwicklung erreicht. Nach dieser anodischen Eisenauflösung kommt das Vernicklungsgut in ein Vernicklungsbad mit bestimmten Zusätzen. Diese Zusätze müssen, um Porenfreiheit zu erreichen, die Ausscheidung von Eisenhydroxyd im Vernicklungsbad, im besonderen an den Kathoden, verhindern. Des weiteren muß erreicht werden, daß das Bad trotz einer unvermeidlichen Anreicherung an Eisen nicht zu rasch untaugliche Nickelniederschläge liefert. Durch Verwendung weinsaurer Salze konnte ein Vernicklungsbad hergestellt werden, das die Fähigkeit besitzt, erhebliche Mengen von Verunreinigungen aufzunehmen, ohne daß die Qualität des Niederschlages beeinträchtigt wird.

Die außerordentliche Haftfähigkeit dieses Überzuges geht aus folgenden Versuchen hervor:

[1]) U: Shipbuilder 39 (1932) S. 158 „The marine uses of the Fescol Process"; C. H. Faris: „The applications of electrodeposited metals to mechanical and marine engineering", Trans. Liverpool Engg. Soc. (1931) L II S. 42/60, Disk. S. 61/70; nach Nickel-Ber. (1931) S. 200.

[2]) DRP. 568471 vom 5. 3. 1932; Erfinder F. v. Wurstemberger.

Stark vernickelte Stahlplatinen wurden in mehreren Walzstichen auf $^1/_{20}$ ihrer ursprünglichen Stärke heruntergewalzt. Die so erhaltenen Tiefziehbleche zeigten auf beiden Seiten eine einwandfreie Vernicklung. Auch aus diesem Blech durch Ziehen hergestellte kleine Hohlkörper wiesen noch einen vollkommen homogenen Überzug auf.

Die Festigkeit und Härte der nach dem Patent ausgeführten Vernicklung soll derjenigen eines 5proz. Nickelstahles entsprechen. Auch die Hitzebeständigkeit dieser Starkvernicklung ist gut, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht:

Vernickelte Stahlbleche und Rohrabschnitte wurden abwechselnd zehnmal je 30 Minuten lang bei 600° geglüht und hierauf in Wasser von Raumtemperatur abgeschreckt. Alle Proben zeigten nach zehnmaligem Abschrecken außer einer durch Oxydation bewirkten Verfärbung keine Veränderungen. Ein Absplittern oder Rissigwerden des Überzuges wurde an keiner Stelle, auch nicht an den Schnittflächen der Proben, beobachtet.

Erwähnt sei im Zusammenhang damit noch die Anwendung der Starkvernicklung in Verbindung mit einer nachfolgenden Verchromung, wobei sich die Starknickelniederschläge wegen ihrer vollkommenen Porenfreiheit als vorzügliche Unterlage für den nachfolgenden Chromüberzug erwiesen haben.

Über die Abscheidung starker Nickel- und Chromniederschläge in England berichtet C. F. Bonilla[1]). Er beschreibt die Einrichtung der Fescol Ltd. in London, welche sich insbesondere mit dem Aufgalvanisieren abgenutzter Maschinenteile befaßt hat. Der Aufsatz ist durch seine Ausführungen und Abbildungen von besonderem Interesse.

### 4. Besondere Anwendungen starker Bleiüberzüge in der Überzugsgalvanoplastik.

Bekanntlich ergeben Bleiüberzüge einen vorzüglichen Schutz gegen Schwefelsäure, schweflige Säure und sonstige chemische Einflüsse, und es war deshalb naheliegend, in der Korrosionsschutztechnik der Erzeugung starker galvanischer Bleiüberzüge besondere Aufmerksamkeit zu widmen. Eine zusammenfassende Zusammenstellung aller maßgebenden Literaturstellen auf diesem Sondergebiete stammt von H. M. Forstner[2]). In dem Aufsatz: „Die Verbleiung als Korrosionsschutz und der Stand der Verbleiungstechnik" sind die Vorteile und Nachteile der in der Technik für die Verbleiung benutzten verschiedenen Verfahren der Feuerverbleiung, Tauchverbleiung, Spritzverbleiung und elektrolytischen Verbleiung geschildert. Uns interessiert hier naturgemäß nur die elektrolytische Verbleiung, für deren Herstellung nur solche Bäder in Frage kommen, die einen Bleiüberzug feinkristallinischer Beschaffenheit liefern, der sich ohne Schichtenbildung in einem Arbeitsgang ergibt.

Bei der Herstellung solcher einwandfreier Bleiniederschläge sind folgende Hauptpunkte maßgebend:

a) Struktur des Bleiniederschlages und Streuung des Bleibades,
b) Haftfestigkeit des Niederschlages,
c) Vermeidung der Blasenbildung und Verwendung geeigneter Zwischenschichten,
d) geeignete Stärke des Bleiniederschlages.

Zur Erzeugung gleichmäßig starker Bleiüberzüge muß das elektrolytische Bleibad eine gute Tiefenstreuung besitzen, die bei den bekannten Bleibädern des Handels verhältnismäßig gering ist, jedenfalls geringer als im sauren Kupfergalvanoplastikbade. Man wird deshalb in sehr vielen Fällen Hilfsanoden, die mit der Hauptanode

[1]) Trans. electrochem. Soc. 71 (1937) S. 263/78.
[2]) Oberflächentechn. 11 (1934) S. 165, 173/6, 187/90, 201, 213/7, 225/7, 235/7.

stromleitend verbunden sind, verwenden. Nur bei großer Verschiedenheit der Anodenabstände für Haupt- und Hilfsanoden wird man getrennte, für sich regulierbare Stromkreise benutzen müssen.

Um ein gutes Haften des Bleiüberzuges auf Eisen und Stahl zu erreichen, muß vor allem darauf geachtet werden, daß das Grundmetall bei dem meist erforderlichen Beizen keinen Wasserstoff aufnimmt. Man wird also entweder zum Beizen und Entzundern sogenannte Sparbeizen benutzen oder den beim Beizen aufgenommenen Wasserstoff wieder entfernen, entweder auf thermischem Wege oder durch anodische Polarisation in 50- bis 66grädiger Schwefelsäure.

Auch das BULLARD-DUNN-Beizverfahren[1]) könnte für diesen Zweck herangezogen werden, wenn man nicht von einer Säurebehandlung überhaupt absieht und die Oberfläche der zu verbleienden Werkstücke sandstrahlmattiert. Begünstigt wird das Haften des Bleiniederschlages durch die Anwendung geeigneter Zwischenschichten, wofür z. B. ein gut streuendes Zinnbad geeignet ist.

Ferner kommt eine hauchdünne Vorverkupferung oder auch eine Vorvernicklung in Frage, wenn man nicht die elektrolytische Bleischicht sich auf einer vorher feuerflüssig aufgetragenen Blei-[2]) oder Zinnschicht bilden läßt.

Sehr störend macht sich vielfach bei der elektrolytischen Verbleiung eine Blasenbildung im Niederschlag bemerkbar, die man früher auf Einschlüsse des Elektrolyten in den Poren des Grundmetalles zurückführte, was aber nur in seltenen Fällen zutrifft. Meistens liegt die Ursache in der Wasserstoffaufnahme des Grundmetalles, und man wird deshalb den Säuregehalt des Elektrolyten nicht so hoch wählen, unter Strom einhängen und für die Erzielung des ersten Niederschlages eine hohe Deckstromdichte anwenden. Zweifellos besteht jedoch auch die Möglichkeit der Mitabscheidung des Wasserstoffes mit dem Blei, wobei durch Rückdiffusion des Wasserstoffes in das Eisen und Übergang in die molekulare Form Blasenbildung hervorgerufen wird.

Die Stärke des elektrolytisch aufzulegenden Bleiüberzuges richtet sich nach der mehr oder weniger profilierten Form des zu verbleienden Objektes und den Anforderungen, die an den Korrosionswiderstand der Verbleiung gestellt werden. Nach Erfahrungen der Reichsbahn bei elektrolytisch verbleiten Brückenträgern, verbleiten Glasdachsprossen für Bahnhöfe, Lüftungskaminen für Lokomotivschuppen und dergleichen wird eine Überzugsstärke von 0,2–0,3 mm vorgeschrieben. Bei Außenbauteilen in chemischen Fabriken wählt man eine Niederschlagsstärke von 0,3–0,5 mm, während bei Apparateteilen, die gegen saure Gase und ähnliches geschützt werden sollen, Bleiüberzüge von 1–2 mm Stärke erforderlich sind.

Nach Erfahrungen in Rußland ergab die elektrolytische Verbleiung von Apparaten in der kokereichemischen Industrie eine Korrosionsfestigkeit, die doppelt so hoch als die von Gußeisen und zehn- bis dreißigmal so groß wie die von Eisen- und Bleiplatten war. Es wurde zu diesen Versuchen ein phenolsulfosaurer Bleielektrolyt unter Zusatz von essigsaurem Blei benutzt[3]).

Die in der Literatur befindlichen Angaben[4]), wonach Bleiüberzüge von 34 g/m² (Auflagestärke etwa 0,003 mm) bzw. 100 g/m² (Auflagestärke etwa 0,001 mm) genügend korrosionsbeständig seien, sind irreführend und kommen für die Praxis nicht in Frage. Bisher werden mit Erfolg neben den bereits erwähnten Teilen Diffuseure mit Siebeinsätzen, Verteilerrohre, Kondenstöpfe, Einsatzkästen u. a. m. mit starken Bleiüberzügen versehen.

[1]) Bullard Co. (Erfinder TH. E. DUNN): DRP. 558022 = A.P. 1775671 vom 16. 9. 1930.
[2]) Berlin-Burger Eisenwerk A.-G.: DRP. 327218 vom 13. 11. 1918.
[3]) W. M. KUPTSCHIN: Koks u. Chem. (russ.) 8 Nr. 12, S. 46/8; nach Chem. Fabrik 13 (1940) S. 47.
[4]) H. KURREIN: Z. VDI 76 (1932) S. 300.

**5. Besondere Anwendungen starker Silberüberzüge in der Überzugsgalvanoplastik.**

Die Beständigkeit des Silbers gegen Fruchtsäuren und Essigsäure, die allerdings frei — auch von Spuren — von Mineralsäuren sein müssen, war der Anlaß, sich in der Nahrungsmittelindustrie Apparaturen aus Silber zu bedienen, die allerdings in ihrer Anschaffung sehr kostspielig waren. Da ferner beim Schweißen solcher Apparate aus Silber infolge der Sauerstoffaufnahme an den Schweißstellen das Material leicht blasig wird und das Löten vom korrosionstechnischen Standpunkt aus nicht zu empfehlen ist, hat man vielfach Kessel, Destillierblasen, Rohre usw. mit einem starken Silberüberzug auf elektrolytischem Wege versehen und hierbei auch den Vorteil erzielt, diese druckfest zu machen, ein Ziel, das umgekehrt auch erreicht werden kann, wenn man aus dünnem Silberblech hergestellte Teile mit einem starken elektrolytischen Kupferüberzug versieht.

Für die Herstellung solcher Apparate bestehen nach Angaben von H. M. FORSTNER[1]) folgende Möglichkeiten:

1. Herstellung des Apparates aus Feinsilber bzw. Silberlegierungen, verwendet als Walzbleche, verbunden durch Schweißen.
2. Herstellung des Apparates nach 1 und Verstärkung der Einzelteile durch außen aufgetragene Überzüge von mechanisch festeren Metallen, z. B. Kupfer, Nickel, Eisen.
3. Verwendung von Doublé als Werkstoff mit Silber als Auflage und Kupfer, Tombak, Messing oder Neusilber als Unterlage, wobei praktisch kaum eine andere Unterlage wie Kupfer in Frage kommt.
4. Baustoff für den Apparat ist Kupfer oder Eisen, die Auskleidung besteht aus Silberblech nach Ziffer 1 ohne Verbindung mit der Außenapparatur (für Druck und Vakuum nicht anwendbar).
5. Baustoffe für den Apparat sind Kupfer oder Eisen, die Auskleidung wird nach Ziffer 1 hergestellt und mittels Lot oder einer leicht schmelzbaren Metalllegierung mit der Außenapparatur fest verbunden.
6. Die Apparatur wird nach Ziffer 4 hergestellt, der korrosionsschützende Innenüberzug aus Feinsilber wird mittels Überzugsverfahren mit den Innenwandungen der Apparatur fest verbunden.

Wir wollen nur auf das letztgenannte Verfahren näher eingehen, bei dem in erster Linie Kupfer als Grundmetall dient, auf dem, wie die Erfahrung lehrt, der Silberniederschlag vorzüglich haftet, selbst wenn man davon absieht, eine Verquickung, wie meistens üblich, vor der Versilberung vorzunehmen. Liegen Werkstücke aus Eisen oder Stahl vor, so hat sich nach Erfahrungen der Praxis[1]) gezeigt, daß man am besten zuerst im cyanidischen Kupferbad verkupfert, hierauf einen kräftigen Nickelniederschlag erzeugt, der im sauren Kupferplastikbad verstärkt wird und als Unterlage für die eigentliche Silberschicht dient. Die hierbei benutzten Niederschlagsstärken werden zweckdienlich wie folgt gewählt:

Kupferüberzug aus dem cyanidischen Bad . . . . . . . . . . . ca. 0,01–0,03 mm,
Nickelniederschlag aus einem angewärmten Schnellvernicklungsbad ,, 0,02–0,04 ,, ,
Kupferniederschlag aus dem sauren Kupferplastikbad . . . . . . ,, 0,03–0,05 ,, .

Bevor man den eigentlichen Silberniederschlag aufträgt, ist es ratsam, als Sicherheit die so verkupferten Kessel durch mehrstündiges Kochen in Brunnenwasser zu prüfen, ob nicht poröse Stellen im Niederschlag vorhanden sind (die gegebenenfalls durch nochmaliges Verkupfern im Kupferplastikbad geschlossen werden müßten). Man kann alsdann die so behandelten Werkstücke wie solche aus Massivkupfer weiter behandeln und versilbern.

[1]) Oberflächentechn. 12 (1935) S. 91/4, 109/12, 119/22, 137/8, 147/50.

Für den Silberniederschlag bei technischen Apparaturen kommt man natürlich nicht mit der üblichen Auflagestärke von 0,015–0,03 mm wie für Gebrauchsgegenstände aus, sondern wählt für schwache chemische Beanspruchung eine Silberauflage von 0,1 mm, für starke chemische Beanspruchung zirka 0,3 mm.

Die Haftfestigkeit solcher Silberniederschläge auf der Kupferunterlage ist, wie bereits erwähnt, vorzüglich und hauptsächlich in der Diffusion des Unterlagsmetalles begründet.

Liegen große Kessel zur Innenversilberung vor, wird man sich zweckmäßig einer aus dünnem, ausgewalztem Silberband hergestellten Korbanode bedienen und diese zur Erzielung eines gleichmäßigen Niederschlages, der durch das an und für sich sehr gute Streuungsvermögen des verwendeten cyanidischen Silberbades erreicht wird, unter Rotation benutzen. Der Niederschlag fällt hierbei genügend glatt aus und bedarf meist keiner besonderen mechanischen Nachbearbeitung durch Glättung. Nur wenn man glänzende Überzüge erhalten will, ist es erforderlich, diese nachträglich noch leicht zu überschleifen oder mit Kratzbürsten nachzuarbeiten.

Neben der bereits erwähnten Anwendung stark versilberter Apparaturen werden solche zur Herstellung von Sprudelwässern und künstlichen Limonaden, ferner in der Acetatseidenindustrie, zur Herstellung von Marmeladen und essigsauren Konserven, in der Fabrikation von Fruchtsäften, Fruchtäthern, Pektinen, bei der Erzeugung sehr reiner Gelatine, in der Filmindustrie, sowie für Filterpressen und für die Filtration von Gelatine mit Vorteil benutzt. Eine größere Anzahl von Abbildungen der verschiedenartigsten versilberten Apparateteile befindet sich in dem bereits mehrfach erwähnten Aufsatz von FORSTNER.

Silber-Blei-Lager haben sich für Flugmotoren besonders bewährt, da sie höher belastbar und widerstandsfähiger gegen Fressen, sowie korrosionsfester gegenüber den Einwirkungen der dem Schmieröl zugesetzten Fettsäuren als reine Silberlager sind.

Das Auftragen der Silber-Blei-Schicht in die Lagerstützenschale erfolgt am besten auf elektrolytischem Wege aus einem Cyansilberbad, das Bleiacetat enthält. Zu hoher Bleigehalt soll Risse an der Korngrenze verursachen, also schädlich sein[1]).

## V. Lotmetallüberzüge.

Zu dem Kapitel „Überzugsgalvanoplastik“ gehören logischerweise auch solche starken galvanischen Metallüberzüge, die nachträglich aufgeschmolzen werden und vornehmlich als Lotmetallüberzüge bekannt sind. Im Kapitel „Beeinflussung der Struktur bei der Metallabscheidung“[2]) war bereits darauf hingewiesen, daß als Faktoren für die Veränderung des Gefüges galvanischer Metallniederschläge.

a) die mechanische Behandlung,

b) die thermische Behandlung

in Frage kommen. Besonders der letztere Weg hat in der Praxis vielfach Anwendung gefunden, um starke galvanische Niederschläge soweit zu erwärmen, daß sie sich unter sich wie auch mit dem Grundmetall legieren.

Als eines der bekanntesten Anwendungsgebiete ist hier das „Zementieren“ von Kupferdrähten zu nennen. Hierbei werden Kupferdrähte von etwa 1,2 mm Durchmesser elektrolytisch verzinkt, bei rund 1200° geglüht und die sich bildende Messingschicht als Ziehmetall bei dem Dünnerziehen der Drähte auf etwa 0,04 mm Durch-

[1]) U: Motorkritik 20 (1940) S. 311.

[2]) Siehe S. 55.

messer benutzt. Der so behandelte Draht wird in der leonischen Drahtindustrie als zementierter Draht weiter verarbeitet und dient als Ersatz für vergoldeten Draht.

Eine besonders gute Haftfestigkeit des galvanischen Niederschlages auf der Unterlage kann man erzielen, wenn man zusätzlich zu der thermischen Behandlung noch ein Auswalzen vornimmt.

Dieses Verfahren[1]) wird vornehmlich zur Herstellung elektrolytisch überzogener Bleche und Bänder für Tiefziehzwecke benutzt, wobei gemäß der Erfindung das Auswalzen der elektrolytisch überzogenen Bleche unter beträchtlicher Streckung des Werkstoffes bis zu etwa 30% durchgeführt wird.

Das Verfahren umfaßt folgende Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung glatter, galvanisch plattierter Bleche und anderer Walzerzeugnisse, gemäß welchem diese nach dem Auftragen des galvanischen Überzuges geglüht und hierauf gewalzt werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleche oder andere Walzerzeugnisse in an sich bekannter Weise vor der Plattierung aufgerauht werden und das Auswalzen nach der thermischen Behandlung unter beträchtlicher Streckung des Werkstoffes bis zu etwa 30% durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Auswalzen auf kaltem Wege durchgeführt und die Bleche nachher nochmals ausgeglüht werden.

Auch als Ersatz für die aufgeschmolzene Zinnfolie zwecks rückseitigen Hintergießens von Galvanos kann der galvanische Zinnüberzug dienen[2]) oder es kann ein galvanischer Zinn-Blei-Niederschlag als verlötbarer Überzug benutzt werden[3]).

In das gleiche Gebiet gehört auch das galvanische Verzinnen von Drähten und Bändern mit nachfolgendem Anschmelzen des Zinnüberzuges. Bekanntlich ergeben sich aber hierbei gewisse Schwierigkeiten insofern, als der galvanische Überzug beim Schmelzen nicht glatt anschmilzt, sondern in Form kleiner Perlen zusammenläuft.

Ein neues Verfahren der Firma E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Delaware (USA.)[4]), beschreitet einen Weg zur Vermeidung des ungleichmäßigen Zusammenlaufens der galvanisch aufgetragenen Zinnschicht, der dadurch gekennzeichnet ist, daß dem zur galvanischen Verzinnung dienenden heißen, alkalischen Zinnbad Fremdmetallsalze zugesetzt werden, wobei sich bei der nachfolgenden thermischen Behandlung auch ein spiegelähnlicher Glanz des angeschmolzenen Metalles ergibt, wie aus dem Patentanspruch hervorgeht:

1. Verfahren zur Herstellung von glänzenden metallischen Überzügen auf leitenden, insbesondere metallischen Flächen, z. B. auf Eisen oder kalt gewalztem Stahl, wobei der galvanisch aufgebrachte Überzug in einem nicht oxydierenden Medium, z. B. in Talg, auf eine zu seiner Schmelzung ausreichende Temperatur erhitzt und sodann durch Abkühlen wieder verfestigt wird, dadurch gekennzeichnet, daß man dieser Behandlung einen Überzug unterzieht, der außer Zinn als vorwiegendem Bestandteil eine kleine, gegebenenfalls aus einem besonderen Bad oder besonderen Bädern aufgebrachte Menge von Cu, Ni, Ag oder Co oder mehr als einem dieser Metalle enthält.

(Fünf weitere Ansprüche.)

Selbstverständlich können auf thermischem Wege nicht nur ein, sondern mehrere Metalle unter sich und mit dem Grundmetall legiert werden, wie dies nach einem Verfahren der Firma Hille & Müller in Düsseldorf-Reisholz, erfolgt, wobei abwechselnd Kupfer und Nickel niedergeschlagen und diese lamellierten Überzüge zwecks

[1]) DRP. 626258 vom 10. 1. 1934: S. Deutsch in Reidling, H. R. Deutsch in Wien und Associated Appliances Limited in London.

[2]) M. Schlötter: DRP. 301082 vom 17. 2. 1917.

[3]) M. Schlötter: DRP. 557481 vom 7. 12. 1927.

[4]) DRP. 670403 vom 23. 5. 1936.

Bildung eines Neusilberüberzuges geglüht werden. Von der gleichen Firma stammt ein Verfahren zum Überziehen von Metallen mit Kupfer- und Zinklegierungen auf elektrolytischem Wege[1]). Es werden starke Messingüberzüge unter Vermeidung der üblichen cyanidischen Messingbäder dadurch erzeugt, daß in sauren Bädern Kupfer und Zink niedergeschlagen und diese nachträglich thermisch behandelt werden.

Damit eine chemische Ausfällung des Kupfers aus dem sauren Bad auf Eisen und Stahl vermieden wird, soll erfindungsgemäß vor dem Niederschlagen des Kupfers zunächst eine dünne Nickel- oder Kobaltschicht aufgetragen werden, wie aus dem Patentanspruch hervorgeht:

„Verfahren zum Überziehen von Metall mit Kupfer-Zink-Legierungen auf elektrolytischem Wege unter Verwendung einer Nickel- oder Kobaltschicht, dadurch gekennzeichnet, daß man nach dem Aufbringen der hauchdünnen Nickel- oder Kobaltauflage nacheinander aus getrennten sauren Bädern die Legierungskomponenten Kupfer und Zink niederschlägt und diese durch bekannte thermische Nachbehandlung in Messing überführt."

Besondere Bedeutung haben Lotmetallüberzüge bei der Herstellung von Schmuckgegenständen gewonnen. Ausgehend von der Erfahrung, daß Edelmetallüberzüge zum Unterschied von den auf dem Wege des Doublierens gewonnenen Plattierungen wesentlich rascher der Abnutzung unterliegen, erhitzt man die mit dem Edelmetallüberzug versehenen Gegenstände auf 500–600° in einer sauerstofffreien Atmosphäre[2]).

Eine Verbesserung dieses Verfahrens soll darin bestehen, daß man abwechselnd Edel- und Unedelmetall galvanisch niederschlägt und durch Glühen in einem Blankglühofen derart legiert, daß eine Legierung von der im voraus gewünschten Art und Farbe entsteht[3]). Dieses Verfahren soll sich vorzugsweise zur Herstellung von Zahnkronen und Gaumenplatten eignen. Eine Modifikation dieser Herstellungsweise ist das Verfahren der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. ROESSLER, Frankfurt a. M.[4]), zur Herstellung von zum Teil aus Weißgold bestehenden Gegenständen. Es geschieht dies in der Art, daß man zunächst ein Schmuckstück mit einer der Komponenten der Weißmetalle (gegebenenfalls auch mit mehreren Komponenten) nach üblichen Methoden herstellt, die fehlende Komponente bzw. die fehlenden Komponenten in dünner Schicht, z. B. elektrolytisch, auf das Grundmetall aufbringt und durch thermische Behandlung die erstrebte Legierung unter Weißgoldbildung herbeiführt.

Eine Fortentwicklung in der Erzeugung doubléartiger Waren durch thermische Nachbehandlung der galvanisch aufgetragenen Metallschichten nach dem bereits genannten DRP. 372742 ist ein Verfahren[5]), bei dem das Erhitzen bei wesentlich niedrigeren Temperaturen als 500°, gegebenenfalls aber auch höheren Temperaturen als 600°, jedenfalls aber erheblich unterhalb des Schmelzpunktes einer der verwendeten Metalle oder einer sich bei der Erhitzung bildenden Legierung erfolgt, und zwar ohne Anwendung einer sauerstofffreien Atmosphäre oder eines Vakuums, jedoch unter Anwendung eines sogenannten Fließmittels, d. h. eines Überzuges von Borax oder Borsäure oder eines Gemisches beider. Dieses Verfahren kann auch derart geleitet werden, daß ganz allgemein bestimmte Farbwirkungen durch geeignete Wahl einer oder mehrerer Zwischenschichten erzielt werden[6]).

---

[1]) Hille & Müller, Düsseldorf: DRP. 573300 vom 12. 7. 1929.
[2]) R. PFÄFFLE, Schwenningen: DRP. 372742 vom 3. 3. 1921.
[3]) R. RÜBENACK, Magdeburg: Schwz. P. 126830 vom 17. 5. 1927.
[4]) DRP. 515579 vom 15. 10. 1926.
[5]) E. G. BEK, Pforzheim: DRP. 528885 vom 12. 12. 1924.
[6]) E. G. BEK, Pforzheim: DRP. 556315, Zusatzpatent zu DRP. 528885.

Der Erfinder sieht den Fortschritt seiner Erfindung in der Verwendung von Sperrschichten und Haftschichten, wobei die Sperrschichten gegen das Hineindiffundieren der Metallauflage in die Unterlage, wie auch zur Erzielung gewisser färbender Wirkungen gebraucht werden sollen. So soll vorzugsweise Nickel bei beliebiger Metallunterlage als Sperrschicht gegen Diffusion der Auflage in die Unterlage dienen, während gleichzeitig eine Diffusion in die Auflage mit einer blaß- oder gelbfärbenden Wirkung eintritt, die erstere bei Temperaturen bis 600°, die letztere bei Temperaturen zwischen 475° und 500°.

Eine besonders interessante Anwendung elektrolytisch erzeugter Lotmetallüberzüge hat sich bei dem Löten von Ketten und Ringgeflechten ergeben, ein Verfahren, das u. a. auch praktische Verwendung bei der Herstellung von Fertigfabrikaten, wie Damenhandtaschen und dergleichen, gefunden hat, welche nach dem Zusammenhängen mit Lotmetallschichten auf galvanischem Wege überzogen und nachher mit einer Gebläselötlampe (Stichflamme) hartgelötet werden. Meistens dienen für diesen Zweck Kupfer- (oder Messing-), Zinn- und Silberüberzüge, wobei für den vorliegenden Zweck das Silberbad möglichst cyankaliumarm gehalten wird, um einen etwas schwammig weichen Niederschlag zu erhalten.

Dieses Verfahren[1]) der Firma AMAG, Automatische Massivdraht-Kettenwerke A.-G., Pforzheim, umfaßt folgenden Patentanspruch:

„Verfahren zum Löten von Ketten und Ringgeflechten, insbesondere zum Verschweißen der Stoßfugen von mit Metallüberzügen versehenen Kettengliedern oder ähnlichen ringförmigen Werkstücken, dadurch gekennzeichnet, daß die Enden der Werkstücke mit einer geeigneten Anzahl von Metallschichten überzogen und so erhitzt werden, daß sich die Schichten sowohl miteinander als auch mit der Unterlage verschweißen und legieren."

Für das Glühen galvanisch überzogener Schmuck- und anderer Waren zwecks Verschweißung mit dem Grundmetall und Legierungsbildung hat die Firma Kollmar & Jourdan A.-G., Pforzheim, ein besonderes Verfahren[2]) entwickelt, bei dem die Werkstücke mit ihren Förderschalen in entsprechende Rahmen an den freien Enden der Arme eines geneigten Fördersternes eingesetzt und durch einen flachen, etwas geneigten Glühraum geführt werden, wobei der Zutritt der Luft durch einen geeigneten Wasserverschluß erreicht wird.

---

[1]) DRP. 420694 vom 30. 9. 1922.
[2]) DRP. 477597 vom 26. 7. 1927.

# Teil IV

# Anhang

# 1. Die Kalkulation in der Galvanotechnik.

## 1. Allgemeines.

Jeder Betrieb erfordert eine nach kalkulatorischen Gesichtspunkten aufgebaute Buchhaltung mit sinngemäß und praktisch eingerichteten Konten, in der Weise, daß aus diesen jederzeit ein ordnungsmäßiger Bücherabschluß sowie die Aufstellung einer kurzfristigen Erfolgsrechnung möglich ist.

Jeder Gewerbetreibende oder Fabrikant wird sich in erster Linie dafür interessieren, wie teuer sich die Lieferungen und Leistungen, die in seinem Betriebe ausgeführt werden, stellen, und er wird daher der genauen Kalkulation seine größte Aufmerksamkeit widmen.

Bei der Neueinrichtung eines Betriebes wird man sich unter Zuhilfenahme aller voraus berechenbaren Daten eine Vorkalkulation aufmachen, um entscheiden zu können, ob die innerhalb des Rahmens der geplanten Anlage herzustellenden Fabrikate den Konkurrenzkampf bestehen können. Ebenso wird man bei einem schon arbeitenden, bestehenden Betrieb durch eine genaue Nachkalkulation einerseits die Gewißheit erlangen, ob die Vorausberechnungen richtig waren, andererseits auch Hinweise erhalten, wo und wie man Verbesserungen, Modernisierungen und Vereinfachungen einsetzen lassen muß, um den Betrieb immer leistungsfähiger zu gestalten.

Soll ein galvanotechnischer Betrieb mit seinen Ergänzungsbetrieben, wie Beizerei, Schleiferei und Poliererei usw., als selbständiger Betrieb für sich oder als Ergänzungsbetrieb eines bestehenden Unternehmens eingerichtet werden, so muß sich der Unternehmer über den Nutzen, der seinem Unternehmen durch Angliederung eines solchen neuen Betriebes zufließt, im klaren sein. Wenn der Betrieb allzu klein ausfallen müßte und etwa nur vorübergehend beschäftigt wäre, würde die Kalkulation zeigen, daß es besser ist, die galvanotechnischen Arbeiten einer Lohngalvanisierungsanstalt zu übertragen. Jedenfalls ist ein größerer Betrieb mit entsprechend vielen Aufträgen stets rentabler als ein kleiner. Doch können modern eingerichtete kleine Galvanisierbetriebe wiederum rentabler sein als große Betriebe ähnlicher Art, die mit veralteten Einrichtungen unter unsachgemäßer Leitung arbeiten.

Es kann nicht Sache dieses Spezialwerkes sein, die moderne Buchhaltung und Fabrikorganisation klarzulegen. Für diesen Zweck gibt eine es Unzahl empfehlenswerter Bücher, von denen einige untenstehend angeführt sind[1]).

---

[1]) Fr. Leitner: Die Selbstkostenberechnung industrieller Betriebe (SV.). — Fr. Henzel: Die Kostenrechnung der gewerblichen Wirtschaft (SV.). — Hess-Zeidler: Kommentar der RPÖ. und LSÖ. (SV.). — Fischer-Hess-Seebauer: Buchführung und Kostenrechnung (SV.).

## 2. Kalkulationsmomente.

Der Herstellungspreis eines Fabrikates, einerlei ob es sich um die Vor- oder um die Nachkalkulation handelt, wird aus den drei Posten

Werkstoffe (Fertigungsmaterial),
Fertigungslöhne,
Fertigungsgemeinkosten

ermittelt.

Um den eigentlichen Verkaufspreis hieraus zu bilden, kommen noch die Verwaltungs- und Vertriebsgemeinkosten, die Sonderkosten, sowie der Gewinnzuschlag hinzu. Hieraus ergibt sich bereits die notwendige Kontierung, um zu den Kalkulationsmomenten zu gelangen. Handelt es sich um größere, ausgedehntere Betriebe, so wird man wohl auch nach den einzelnen Arbeitsleistungen in der Fabrikation zu unterscheiden haben, und man wird die Kosten für

A. vorbereitende Arbeiten (z. B. Abformen in galvanoplastischen Anstalten, Schleifen und Vorpolieren, Dekapieren, Scheuern, Beizen und Brennen),
B. die eigentliche Metallabscheidung,
C. die Fertigstellungsarbeiten (Hintergießen, Abhobeln, Aufklotzen, Auflöten, Hochglanzpolieren, Zaponieren, Lackieren, Färben und Patinieren)

getrennt halten.

Es ist Sache der Betriebsbuchhaltung, in Verbindung mit einer wohldurchdachten Fabrikorganisation solche Scheidung der einzelnen Positionen im Betriebe nach A, B und C durchzuführen. Um genaue Unterlagen für die Gesamtkalkulation zu gewinnen, empfiehlt es sich, diese Unterteilung nach A, B und C sowohl bezüglich der auflaufenden Fertigungslöhne sowie des Materialverbrauches und der Vertriebsgemeinkosten innerhalb dieser drei Fabrikationsgänge vorzunehmen.

## 3. Basis für die Kalkulation.

Hat man die entstehenden Herstellungskosten ermittelt, so kann man die Berechnung auf 1 kg Ware oder auf 1 $m^2$ Oberfläche (z. B. bei Blechen oder großen Oberflächen) oder auf eine gewisse Stückzahl (z. B. auf eine Fahrradgarnitur oder auf 100 Schlittschuhe, auf 1 Dutzend Bestecke usw.) aufbauen. Da sich beispielsweise in einer Lohngalvanisierungsanstalt, wo alle erdenklichen Arbeiten vorkommen, solche Arbeiten wiederholen und die jedesmalige Neuermittlung der Herstellkosten zu sehr aufhalten würde, wird sich der Kalkulationsbeamte praktischerweise ein Buch anlegen, in welchem er die früher ermittelten Preise, durch Nachkalkulation bestätigt, geordnet vorfindet, und zwar unterteilt nach Material, Lohn und Gemeinkostensatz. Kommen dann später wieder ähnliche Dinge vor, oder kommen Änderungen in den Einzelpositionen durch Preis- oder Lohnänderungen, so ist es ihm ein leichtes, die neuen geänderten Verhältnisse zu berücksichtigen und zur neuen Preisbildung zu gelangen.

Ähnlich liegen die Verhältnisse in Metallwarenfabriken. Meist werden dort verschiedene Galvanisierungsarten nebeneinander vorgenommen, und zwar auf der gleichen Warenkategorie, die in verschiedenen Modellen vorliegt. Man wird dann wohl für eine bestimmte Größe die Kalkulation durchführen und die gewonnenen Resultate in einfacher Weise, durch sinngemäße Erhöhung oder Verminderung der einzelnen Positionen, je nachdem wie das Größenverhältnis der Objekte zueinander steht, die Kalkulation für die anderen Modellgrößen finden. Es gibt auch zahlreiche Betriebe, welche nur einen einheitlichen Artikel in der galvanischen Anstalt bearbeiten, wie z. B. Röhrenwerke, welche Rohre verzinken oder vermessin-

gen oder verzinnen, oder Fahrradfabriken, welche nur die Einzelteile garniturenweise vernickeln, Klischeefabriken, die nur Kupferklischees herstellen usf. Es wäre in solchen Fällen überflüssig, zu detailliert zu verfahren und etwa nach A, B und C, wie früher erwähnt, getrennt zu kalkulieren, sondern es genügt die Ermittlung der Gesamtlöhne, des gesamten Materialverbrauches usw., um die Gesamtkosten auf die Fabrikationseinheit, etwa 100 kg Rohr von bestimmtem Durchmesser (nach verschiedenem Durchmesser unterteilt) oder pro $dm^2$ Galvanofläche, zu verteilen und zu den gewünschten Unterlagen zu kommen.

**4. Die Vorkalkulation und die Ermittlung der einzelnen Kalkulationsmomente im voraus.**

Obwohl die nachstehenden Angaben ebensogut für bereits im Betrieb befindliche galvanische Anlagen Geltung haben, soll diese Berechnung vor allem dort erfolgen, wo man sich über die Rentabilität zunächst durch eine Proberechnung unterrichten will. Dies gilt hauptsächlich für solche Fälle, wo ein neuer Betrieb auf Grund eines neuen Verfahrens ins Leben gerufen werden soll, z. B. um einen Artikel herzustellen, der bisher auf andere Weise fabriziert wurde, um also ein umständliches Herstellungsverfahren, das teure Handarbeit oder komplizierte maschinelle Einrichtungen erforderte, durch ein galvanotechnisches Verfahren zu ersetzen, das besondere Vorteile in den Herstellungskosten verspricht.

Es wird immer Sache des Schöpfers solcher neuer Verfahren sein, dieselben soweit praktisch durchzubilden, daß alle Angaben vorliegen, welche zur Kalkulation des betreffenden Artikels nötig sind. Das neue Verfahren muß, kurz gesagt, in einem nicht zu klein angelegten Versuchsbetrieb nach jeder Richtung hin ausprobiert werden, und es müssen an dieser Versuchsanlage alle Kalkulationsmomente soweit ermittelt werden, daß mit Aussicht auf Erfolg ein wirtschaftlich arbeitender Betrieb eröffnet werden kann.

Es sind dann folgende Zahlen genauestens im voraus festzustellen:

1. Der Kapitalbedarf, und zwar die Kosten für Gebäude und Grundstück, eventuell nur die in Frage kommende Jahresmiete für die Räumlichkeiten. Ferner die Kosten für die maschinelle Einrichtung und sonstige Anlageteile.
2. Der Kraftbedarf sowohl für die erforderlichen Niederspannungsmaschinen, wie für alle anderen erforderlichen Hilfsmaschinen, wie z. B. Schleif- und Poliermaschinen, Trommelapparate, Scheuerfässer usw.
3. Der Materialverbrauch, wie die Metallanoden, die Verstärkungs- und Regenerierungspräparate für die Bäder, die Lacke, alle anderen Chemikalien, die Dekapiermittel und in den Schleifereien die Scheiben und Poliermittel.
4. Die Fertigungslöhne, welche zur Schaffung der angenommenen, mit Sicherheit absetzbaren Produktion notwendig werden.
5. Die Abschreibungen auf alle Anlagewerte mit gleichzeitiger Berücksichtigung der unvermeidlichen jährlichen Erneuerungen solcher Teile, die einem raschen Verbrauch bzw. einer starken Abnutzung unterliegen.
6. Die Fertigungsgemeinkosten, wie Gehälter, Hilfslöhne, soziale Aufwendungen, Energie (siehe auch 2) und Brennstoffe, Hilfs- und Betriebsstoffe, laufende Instandhaltungen von Betriebsbauten und Einrichtungen, Anlageabschreibungen, soweit sie nicht gesondert in Ansatz zu bringen sind, Vermögenssteuer, Gewerbesteuer u. ä., sonstige Kosten, wie Sachversicherung, Post- und Fernsprechgebühren, Reiseauslagen, alles, soweit auf den Bereich der Fertigung anrechenbar.

7. Die Verwaltungs- und Vertriebsgemeinkosten (möglichst getrennt zu errechnen), Gehälter, soweit sie nicht bereits unter Fertigungsgemeinkosten verrechnet sind, Hilfslöhne (z. B. für Büroreinigung, Boten usw.), Energie und Brennstoffe, Hilfs- und Betriebsstoffe für das Büro, laufende Instandhaltungen von Verwaltungsbauten und -einrichtungen, Steuern wie unter 6, außerdem alle sonstigen Kosten, aber immer nur, soweit sie nicht als Fertigungsgemeinkosten zu verrechnen sind.
8. Die Sonderkosten, das sind fertig bezogene Zulieferungsteile, Lohnarbeit fremder Zulieferer, Sonderbetriebsmittel, besondere Herstell-, Entwicklungs-, Entwurfs- und Versandkosten, Lizenzgebühren, Vertreterprovisionen, Umsatzsteuer und sonstige Sonderkosten.

### 5. Der Kapitalbedarf.

Die erforderlichen Zahlen sind durch Einfordern der Angebote der Lieferfirmen und durch die Feststellung der Kaufsumme, Baukosten oder Miete für das Grundstück ohne weiteres zu ermitteln. Man achte jedoch darauf, beim Kauf der erforderlichen Einrichtungsteile nicht nur den Preis, sondern auch die technische Güte der angebotenen Gegenstände zu berücksichtigen.

Ein gutes Fabrikat verbürgt gegenüber einem minderwertigen und nur dadurch billigeren Konkurrenzprodukt auch geringere Abschreibungskosten.

### 6. Der Kraftbedarf.

Der Kraftbedarf für die Schleifereien und Poliereien ist an Hand der früher gegebenen Tabellen leicht zu ermitteln, wenn man die Gesamtzahl der aufzustellenden Maschinen berechnet hat und deren Einzelkraftbedarf kennt. Für die Umrechnung der PS in kW und umgekehrt dient nachstehende Tabelle:

Umrechnungstafel kW in PS.

| kW | PS | kW | PS | kW | PS | kW | PS |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,1 | 0,14 | 2,5 | 3,40 | 9 | 12,3 | 90 | 123 |
| 0,2 | 0,27 | 3 | 4,08 | 10 | 13,6 | 100 | 136 |
| 0,3 | 0,41 | 3,5 | 4,77 | 15 | 20,4 | 125 | 170 |
| 0,4 | 0,54 | 4 | 5,44 | 20 | 27,2 | 150 | 204 |
| 0,5 | 0,68 | 4,5 | 6,12 | 25 | 34,0 | 175 | 238 |
| 0,6 | 0,82 | 5 | 6,8 | 30 | 40,8 | 200 | 272 |
| 0,7 | 0,95 | 5,5 | 7,5 | 35 | 47,7 | 250 | 340 |
| 0,8 | 1,09 | 6 | 8,2 | 40 | 54,5 | 300 | 408 |
| 0,9 | 1,22 | 6,5 | 8,8 | 50 | 68 | 350 | 477 |
| 1 | 1,36 | 7 | 9,5 | 60 | 82 | 400 | 544 |
| 1,5 | 2,04 | 7,5 | 10,2 | 70 | 95 | 450 | 612 |
| 2 | 2,72 | 8 | 10,9 | 80 | 109 | 500 | 680 |

Sind die Abmessungen der Objekte, z. B. bei der galvanoplastischen Herstellung von Gegenständen, und deren Dicke auf Grund der praktischen Erfahrung festgelegt, so geht man daran, den Energiebedarf für die Niederschlagsarbeit und für andere mechanische Antriebe zu ermitteln. Aus dem FARADAYschen Gesetz ist der Strombedarf, der zur Abscheidung einer bestimmten Menge eines Metalles nötig ist, zu errechnen. Der zweite, die aufzuwendende elektrische Energie bestimmende Faktor, die Badspannung, kann entweder aus dem Badwiderstand, der Stromdichte, der Elektrodenentfernung berechnet oder aus den Vorversuchen direkt entnommen werden.

Haben wir das Gewicht des zu erzeugenden Metallniederschlages mit $G$ ermittelt (in Gramm ausgedrückt) und ist $Ae$ das Gewicht an Metallniederschlag, welches durch 1 Ah abgeschieden wird, so ist die anzuwendende Strommenge (in Amperestunden) $\frac{G}{Ae}$ Ah. Ist ferner $U$ die anzuwendende Badspannung, so sind $\frac{G \cdot U}{Ae}$ Wh an elektrischer Energie seitens der Niederspannungsdynamo abzugeben. Die Spannung $U$ in Volt ist hierbei diejenige, welche direkt am Bad gemessen werden kann. In Wirklichkeit kommt noch ein unvermeidlicher Spannungsverlust in der Leitung und an den Kontakten pro Bad hinzu. Hinzu kommt ferner der Spannungsabfall, der in den Badstromregulatoren eintritt, wenn, wie üblich, die Bäder parallel an die Hauptleitung angeschlossen werden und die Stromregulierung durch vorgeschaltete Badstromregulatoren erfolgt. Diese über die effektiv notwendige Badspannung hinausreichenden Beträge für die Spannung müssen natürlich bei der kalkulatorischen Ermittlung der nötigen elektrischen Energie unbedingt berücksichtigt werden.

Je nach der Art des zu schaffenden Betriebes wird man die einzelnen Bäder in Parallel-, Serien- oder Gruppenschaltung an das Leitungsnetz der Niederspannungsdynamo anschließen. Es errechnet sich dann der Wert für die in der Kalkulation einzusetzende Badspannung $U$ in Volt bei einer Parallelschaltung der Bäder zu $U_d$, d. h. die in Rechnung zu stellende Stromspannung ist gleich der an der Dynamo einzustellenden Klemmenspannung der Maschine. Bei Serienschaltung oder Gruppenschaltung berechnet man $U$ durch Division der Klemmenspannung der Dynamo durch die Anzahl der in Serie geschalteten Bäder der Anlage oder einer Gruppe mit $U = \frac{U_d}{n}$ V. Das Produkt $\frac{G\,U}{Ae}$ Wh ist also das Maß für die aufzuwendende elektrische Energie, um $G$ g Metall abzuscheiden. Da theoretisch 736 W 1 PS und 736 Wh = 1 PSh sind, so wird unter Berücksichtigung des Wirkungsgrades $\eta_D$ der Dynamo der Kraftbedarf für $G$ g Metallniederschlag

$$N = \frac{G \cdot U}{Ae \cdot 736 \cdot \eta_D} \text{ PS.}$$

Berechnungsbeispiel: Es sollen in einem Betriebe bei einem galvanoplastischen Prozeß 1000 g Kupfer aus einer schwefelsauren Kupferbadlösung bei einer Stromdichte von 1,3 A/dm² und einer Badspannung von 1,1 V abgeschieden werden.

Die elektrolytischen Bäder, hier angenommen 8 Stück, seien alle in Serienschaltung an eine Niederspannungsdynamo angeschlossen, deren Klemmenspannung auf 10 V gehalten wird. Der Kraftbedarf für diese 1000 g Kupferniederschlag ist zu berechnen, wenn der Wirkungsgrad der Maschine mit 0,82 angenommen wird.

In diesem Falle ist $U = \frac{10}{8} = 1{,}25$ V, d. i. die in Rechnung zu stellende Spannung in Volt für die Kupferabscheidung pro Bad. Die erforderliche Energie, die zur Abscheidung von 1000 g Kupfer dient, ist demnach, da $Ae$ für die in Frage kommende Kupferfällung 1,186 ist,

$$\frac{1000 \cdot 1{,}25}{1{,}186 \cdot 736 \cdot 0{,}82} = \frac{1250}{715{,}8} = 1{,}74 \text{ PSh.}$$

Nach dieser Berechnungsart sind in nachstehender Tabelle die Energiemengen für die Abscheidung der verschiedenen Metalle bei verschiedenen Badspannungen errechnet, die eine rasche Ermittlung dieser Kalkulationsdaten bieten. Man ersieht daraus, wie wichtig die richtige Wahl der Klemmenspannung der Dynamo ist und wie sich die Herstellungskosten hinsichtlich der Kraftkosten verteuern, wenn die Klemmenspannung der Dynamo wesentlich höher gehalten wird, als den Bedürfnissen der Elektrolyse entspricht:

| Zur Abscheidung von 1000 g | *Ae* bei 100% Stromausbeute | Anzuwendende Energie in PSh (Wirkungsgrad der Dynamo = 0,82 angenommen) Bei Anwendung einer zur Kalkulation heranzuziehenden Spannung von | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | g/Ah | 1 V | 2 V | 3 V | 4 V | 6 V | 10 V |
| Kupfer (sauer) . . . . . | 1,186 | 1,4 | 2,8 | 4,2 | 5,6 | 8,4 | 14,0 |
| Kupfer (cyanidisch) . . . | 2,372 | 0,7 | 1,4 | 2,1 | 2,8 | 4,2 | 7,0 |
| Nickel . . . . . . . . . . | 1,095 | 1,52 | 3,04 | 3,56 | 6,08 | 7,12 | 15,2 |
| Eisen . . . . . . . . . . | 1,045 | 1,58 | 3,16 | 4,74 | 6,32 | 9,48 | 15,8 |
| Messing . . . . . . . . . | 2,015 | 0,83 | 1,66 | 2,49 | 3,32 | 4,98 | 8,3 |
| Silber . . . . . . . . . . | 4,026 | 0,41 | 0,82 | 1,23 | 1,64 | 2,46 | — |
| Blei . . . . . . . . . . . | 3,859 | 0,43 | 0,86 | 1,29 | 1,72 | 2,58 | 4,3 |
| Zink . . . . . . . . . . . | 1,219 | 1,37 | 2,74 | 4,11 | 5,48 | 8,22 | 13,7 |
| Zinn (sauer) . . . . . . | 2,218 | 0,75 | 1,50 | 2,25 | 3,0 | 4,5 | 7,5 |
| Zinn (alkalisch) . . . . . | 1,109 | 1,5 | 3,0 | 4,5 | 6,0 | 9,0 | 15,0 |

Ist in einem galvanischen Bade die Stromausbeute bei höherer Stromdichte, veranlaßt durch beschleunigte Arbeitsweise in Verbindung mit einer höheren Badspannung, geringer als 100%, was wohl meist der Fall ist, so sind die aus der Tabelle entnehmbaren Energieverbrauche in PSh im Verhältnis zu erhöhen, und man erhält den tatsächlichen Verbrauch an mechanischer Energie durch das Verhältnis

$$\frac{\text{Theoretischer Energieverbrauch} \times 100}{\text{Stromausbeute in } \%} = \text{Tatsächlicher Energieverbrauch.}$$

Der Kraftverbrauch der Schleif- und Polierarbeit kann sehr verschieden sein, er ist abhängig von der Tourenzahl der Schleifwelle, von der Scheibengröße und von dem Druck, mit welchem das Arbeitsstück an die Scheibe angedrückt wird. Trotzdem lassen sich ungefähre Allgemeinwerte auch dafür aufstellen. Letztere müssen natürlich bei der Nachkalkulation richtiggestellt werden, sobald die wirklichen Werte an Hand des Energieverbrauches festgestellt wurden, was bei elektrischem Betrieb durch Elektrizitätszähler auf einfache Weise geschehen kann. Verfasser verweist diesbezüglich auf die Tabelle im Kapitel „Schleifen und Polieren der Metalle“ [1]). Aus nachstehender Tabelle, die für die Bearbeitung größerer Flächen

| Bearbeitetes Material | Art der geleisteten Arbeit | Tagesleistung eines Mannes in 8 Std. m² | Energieverbrauch in PSh, je nach Art der Arbeit und der verwandten Mittel pro m² Oberfläche |
|---|---|---|---|
| Eisen- oder Stahlbleche . . | Schleifen | 50 | ca. 0,6 |
| Eisen- oder Stahlbleche . . | Bürsten | 32 | ca. 0,8 |
| Zinkbleche . . . . . . . . | Vorschleifen | 100 | ca. 0,40 |
| Zinkbleche . . . . . . . . | Polieren | 150 | ca. 0,27 |
| Eisenrohre . . . . . . . . | Schleifen | 15–20 | ca. 1,15 |
| Eisenrohre . . . . . . . . | Polieren | 35 | ca. 0,57 |

gilt, ergeben sich einige Anhaltspunkte, wie hoch sich der Energieverbrauch für kleinere Stücke stellt, wenn man berücksichtigt, daß kleinere Stücke mehr Arbeit machen und die Tagesleistung eines Schleifers und Polierers sinkt, wenn er kleinere

[1]) Siehe S. 359/61.

oder kompliziertere Stücke bearbeiten muß. Die Tabellenwerte hinsichtlich der Tagesleistung reduzieren sich dann leicht bis auf $^1/_3$, und der Energieverbrauch, auf die Fläche bezogen, steigt annähernd um das Zwei- bis Dreifache.

Weichere Metalle erfordern weniger Energie, härtere, wie Gußeisen, bedingen dagegen einen höheren Energieaufwand. Bei Schleif- und Polierarbeiten für Artikel, die man neu in Bearbeitung nimmt, wird man durch den Meister eine Probe ausführen lassen, um die Zeitdauer für solche Arbeiten festzustellen und die Akkordlöhne danach zu regeln. Flache Stücke erfordern nur etwa die Hälfte der Arbeitszeit wie runde oder profilierte, und der Polierenergiebedarf beträgt, wie schon die Tabelle zeigt, nur etwa die Hälfte des Energiebedarfs für die Schleifarbeit.

### 7. Der Materialverbrauch.

Die Kosten für das verbrauchte Material sind durch die Marktpreise der erforderlichen Bedarfsartikel bestimmt. Es gibt jedoch darin bedeutende Unterschiede.

Nicht immer ist das Billigste das Günstigste, meist sind die teuren, ergiebigeren Materialien im Verbrauch auch die billigeren, und es müssen der beim Verbrauch sich ergebende unvermeidliche Abfall und die Lebensdauer der sich verbrauchenden Hilfsmittel, wie Schleif- und Poliermaterialien, Filz- und Schwabbelscheiben usw., berücksichtigt werden. Die technische Brauchbarkeit darf dabei keinesfalls außer acht gelassen werden; Metallanoden z. B. können leicht infolge ihres Gefüges, selbst bei genügender Reinheit, bei gleichartiger Beanspruchung durch den anodischen Lösungsvorgang in den Bädern einen weiterhin nicht mehr zu verwendenden Abfall von 5–10%, aber leicht auch einen solchen von über 30% ergeben. Schlecht gegossene Metallanoden bröckeln während der Arbeit oft so stark ab und setzen dauernd so viel Metallschlamm ab, daß mehr als 50% des angewendeten Materials nutzlos auf den Boden der Wanne sinkt und nur noch zum Altmetallwert dem Materialkonto wieder gutgebracht werden kann.

Als Materialien, die sich in galvanischen Anstalten dauernd verbrauchen, gelten die Schleif- und Poliermittel, Hochglanzmassen, Schmirgel, Fette und Öle, Wiener Kalk, Scheuersand und Beizen, Gelbbrennen, Laugen, Fettlösungsmittel aller Art, Dekapiermittel aller Art, ferner Formmaterialien, wie Wachs, Guttapercha, Leim, Gips, leicht schmelzbare Metalle, Graphit, Schleif- und Kratzbürsten usw.

Im allgemeinen ist es üblich, die Kosten für die verbrauchten Schleif- und Poliermaterialien prozentual auf Schleif- und Polierlöhne aufzuschlagen, z. B. in Höhe von etwa 15%. In einigen Betrieben werden die Schleifer und Polierer veranlaßt, die erforderlichen Schleif- und Poliermaterialien auf eigene Rechnung zu beziehen, um sie zu möglichst großer Sparsamkeit und wirtschaftlicher Arbeit zu erziehen.

Ch. W. Hardy[1]) schlägt dagegen vor, auch den Verbrauch an diesen Materialien kalkulatorisch zu erfassen und zur Kontrolle der verbrauchten Schleif- und Poliermaterialien Materialkarten zu verwenden. Wenn z. B. ein Arbeiter Tripelkomposition braucht, so soll er seinem Vorarbeiter diese Karte mit dem unverbrauchten Rest der Tripelmasse übergeben; er erhält ein anderes Stück, das auf der Materialkarte vermerkt wird. Die unverbrauchten Reste der Tripelmasse werden gesammelt und von Zeit zu Zeit an die Lieferanten zurückgegeben, die gegen einen geringen Aufpreis neue Masse dafür liefern. Der gleiche oder ähnliche Weg läßt sich natürlich auch einschlagen für die übrigen in der Schleif- und Polierwerkstatt benötigten Materialien, wie Filzscheiben, Schmirgel, Leim usw., wodurch zweifellos die Arbeiter zu einem möglichst sparsamen und wirtschaftlichen Verbrauch erzogen werden, da erfahrungsgemäß mit Materialien, über die eine Karte geführt wird, wesentlich

---

[1]) Metal Ind., N. Y. 36 (1938) S. 164/5.

sorgfältiger umgegangen wird, als mit Materialien, die frei und unbeschränkt verbraucht werden können.

Die größte Rolle spielt wohl der Verbrauch an Metallanoden, sofern mit löslichen Anoden gearbeitet wird. Diese Anoden verbrauchen sich annähernd in dem Verhältnis, als Metall an den Kathoden abgeschieden wird. Wir haben jedoch gesehen, daß der Wirkungsgrad eines Bades meistens nicht genau dem theoretischen Wert entspricht, sondern daß meistens weniger Metall dem Bade zugeführt wird, als an den Waren abgeschieden wird. Hierdurch tritt eine Verarmung der Bäder an Metallsalzen ein, und die Bäder sind daher mit Verstärkungssalzen zu versetzen, welche ebenfalls als Materialverbrauch einzusetzen sind. Arbeitet man mit unlöslichen Anoden, wie z. B. bei der Glanz- und Hartverchromung, so muß der ganze Metallgehalt, der durch die Elektrolyse dem Bade entzogen wird, durch Metallsalzzusätze ergänzt werden. Ausführliche Angaben über die Kalkulation der Verchromungskosten befinden sich in einem früheren Kapitel[1], auf das an dieser Stelle verwiesen sei. Kapitel 4 dieses Anhangs enthält eine Aufstellung, in welcher die wesentlichsten, in der Galvanotechnik vorkommenden Metallsalze mit ihrem Prozentgehalt an Metall angeführt sind. Kennt man also den Verbrauch an Metall durch die Elektrolyse, so ist es ein leichtes, jeweils zu bestimmen, wieviel dieser Metallsalze oder Metallpräparate zuzusetzen sind, um den Verlust an Metall im Bade wieder zu ersetzen und das betreffende Bad arbeitsfähig zu erhalten. Daß solche Bäder teurer arbeiten als solche, in denen das abgeschiedene Metall automatisch durch die Anoden ergänzt wird, ist natürlich, denn 1 kg Metall in Anodenform wird stets billiger sein als 1 kg Metall in Form eines präparierten Metallsalzes.

Der Verbrauch eines Bades an Metall kann durch das vor jedes Bad zu schaltende Amperemeter oder durch Zähler der verschiedensten Art kontrolliert werden. Für die Kalkulation ist die Einschaltung solcher Apparate deshalb unerläßlich. Bei den Fertigstellungsarbeiten tritt natürlich ein Verbrauch von Materialien ein. Hierzu gehören nicht nur Poliermittel, sondern auch Lacklösungsmittel, wie Benzin, Benzol oder Tri zum Entfernen von Deckschichten, das Hintergießmetall in der Galvanoplastik, Lötmaterialien usw.

Ein nennenswerter Abzug beim Abschluß des Materialkontos wird durch den Verkauf der Altmetalle entstehen. Man wird natürlich die Anodenreste, wenn sie rein von Fremdmetallen erhalten werden, zu gutem Preise an die Anodenfabriken wieder veräußern können, ebenso die Einhängevorrichtungen, die aber nur dann gute Preise bringen, wenn z. B. beim Vernickeln Nickeldrähte oder Nickeldrahtnetze zum Einhängen verwendet wurden. Kupfer-, Eisen- oder Messingdrähte mit noch so starkem Nickelniederschlag sind wenig wertvoll, da die Scheidung der verschiedenen Metalle in den Gießereien sehr kostspielig ist. In Großbetrieben, in denen sich nach und nach aus den Bädern größere Mengen von Salzen ansammeln, werden auch diese dem Materialkonto wieder beim Verkauf gutzubringen sein, ebenso wie Abfälle aus den Beizereien. Z. B. kann man Kupfersalze in größeren Mengen gewinnen, wenn man die Ausfällung des Kupfers durch Zementation oder durch Elektrolyse in eigener Regie vornimmt.

In Betrieben mit Edelmetallbädern, in denen die Niederschläge gekratzt werden, kann man auch den Eindampfrückstand der Kratzwässer ebenso wie auch den in den Staubabsaugeanlagen angesammelten Staub verbrennen und das Edelmetall gewinnen und dergleichen mehr. Sparsamkeit ist jedenfalls überall am Platze und wird in größeren Betrieben zu einer nicht unwesentlichen Verbilligung der Gestehungskosten und einer größeren Rentabilität führen.

---

[1]) Siehe S. 629.

**8. Die Löhne.**

Im allgemeinen ist es üblich, nur die Schleif- und Polierarbeiten im Akkordlohn zu berechnen, während man, besonders in Mittel- und Kleinbetrieben, die Arbeiten für das Entfetten, Dekapieren, Beizen, Brennen, Aufhängen, Badbeschickung und anderes mehr im Stundenlohn ausführen läßt. Vielfach hat man auch die Löhne für letztere Arbeiten in die Fertigungsgemeinkosten eingesetzt, oder bei der Berechnung pro Kilo Metallniederschlag die Kosten hierfür um einen bestimmten Prozentsatz erhöht. In Großbetrieben ist es allerdings vorzuziehen, eine sehr weitgehende Gliederung aller Arbeitsgänge vorzunehmen und für deren Ausführung auch Akkordlöhne zu berechnen und in Ansatz zu bringen, wie dies bei der Berechnung der Schleif- und Polierlöhne allgemein vorgesehen wird. Im letzteren Falle erfolgt die Berechnung entweder pro Stück, oder in Fabrikationsbetrieben, in denen viele gleichartige Artikel in großen Mengen täglich geschliffen, poliert und galvanisiert werden müssen, pro 100 oder pro 1000 Stück. Vorteilhaft ist es hierbei, das Hundertminutensystem zu benutzen, wobei die Stunde mit 100 Minuten bewertet wird. Als Beispiel seien hierzu die Akkordzeiten pro 100 Stück verschiedener Fahrradteile angeführt:

| | | |
|---|---|---|
| **Kettenräder** | | |
| grob schleifen | 1050 | %Minuten |
| fein schleifen | 840 | „ |
| nachziehen | 570 | „ |
| polieren | 250 | „ |
| Rand polieren | 90 | „ |
| **Lenker** | | |
| grob schleifen | 2500 | %Minuten |
| fein schleifen | 2400 | „ |
| bürsten | 400 | „ |
| polieren | 600 | „ |
| **Vorderrad-Nabenkörper** | | |
| grob schleifen | 450 | %Minuten |
| fein schleifen | 500 | „ |
| polieren | 140 | „ |
| **Tretkurbeln** | | |
| grob schleifen | 940 | %Minuten |
| fein schleifen | 700 | „ |
| nachziehen | 500 | „ |
| polieren | 250 | „ |
| **Pedalhülsen** | | |
| grob schleifen | 200 | %Minuten |
| nachziehen | 100 | „ |
| polieren | 63 | „ |
| **Hinterrad-Nabenkörper** | | |
| grob schleifen | 470 | %Minuten |
| fein schleifen | 600 | „ |
| polieren | 140 | „ |

Aus vorstehenden Zahlen ergeben sich durch Multiplikation mit dem Faktor 0,6 die Preise in Uhr-Minuten. Die Umrechnung in Geldwert geschieht durch die Multiplikation der Prozentminuten mit dem jeweiligen Akkordrichtsatz. Um hierbei dem Arbeiter einen Anreiz zur Erhöhung seiner Leistungen zu geben, werden meistens für die einzelnen Arbeitsgänge sogenannte Normalzeiten festgelegt, d. h. die Zeit-

aufwände, die ein durchschnittlich befähigter Arbeiter für einen bestimmten Artikel braucht, zuzüglich eines kleinen Zuschlags (4–5%) für persönliche Verlustzeiten. Multipliziert man nun die Anzahl der von einem Arbeiter hergestellten Stücke mit dem Zeitaufwand, so erhält man das Normalzeitguthaben des Arbeiters. Seine Leistung ist hundertprozentig, wenn die aufgewendete Zeit gleich der Normalzeit ist. Leistet er mehr, so erzielt er auch einen höheren Verdienst, der nach einer bestimmten Akkordüberverdienststaffel errechnet wird.

In vielen Fällen geht man mit der Unterteilung der einzelnen Arbeitsgänge sehr weit und ermittelt z. B. bei der Verkupferung, Vernicklung und Verchromung von Radzierkappen den Arbeitsaufwand in Zeit- oder Prozentminuten für folgende Arbeitsgänge:

1) Abziehen an einer Scheibe,
2) Bürsten,
3) Aufhängen an Gestellen, Entfetten mit Tri, Abreiben mit Sägespänen, Verkupfern und Abhängen von den Gestellen,
4) Polieren des Kupferniederschlages,
5) Aufhängen an Gestellen, Entfetten mit Tri, Abreiben mit Sägespänen, vernickeln und Abnehmen von den Gestellen,
6) Polieren des Nickelniederschlages,
7) Abreiben mit Wiener Kalk und Verchromen,
8) Polieren des Chromüberzuges.

Diese weitgehende Unterteilung der Arbeitsgänge ist besonders zweckmäßig, wenn man sich, wie z. B. in der Fahrrad-, Schreibmaschinen-, Automobilindustrie usw., der bewährten Galvanisierautomaten bedient, die sich als besonders zweckmäßig überall dort erwiesen haben, wo laufend große Mengen gleichartiger Werkstücke bearbeitet und galvanisiert werden.

Aber auch in großen Metallwarenfabriken, die nicht mit Galvanisierautomaten arbeiten, findet vielfach die Lohnberechnung im Akkord unter weitgehender Zergliederung der einzelnen Arbeitsgänge Anwendung.

Sollen z. B. kleine Teile von etwa 0,5 dm² Oberfläche vernickelt werden, so ergibt sich folgende Arbeitsunterteilung, für die gleichzeitig die derzeit in Frage kommenden Löhne pro 1000 Stück genannt sind:

| | |
|---|---|
| 1) Beizen . . . . . . . . . . . . . | RM —,50 |
| 2) Schleifen . . . . . . . . . . . . | „ 5,— |
| 3) Auswaschen mit Benzin, Tri o. dgl. | „ 2,50 |
| 4) Vernickeln . . . . . . . . . . . | „ 5,— |
| 5) Abglänzen an der Schwabbel . . . | „ 4,— |

Müssen die Eisenteile auf beiden Seiten geschliffen und gebürstet werden und beträgt die gesamte zu bearbeitende Fläche 0,75 dm² gegenüber einer gesamten zu galvanisierenden Oberfläche von 1,5 dm², so ergeben sich beispielsweise folgende Werte pro 1000 Stück:

| | |
|---|---|
| 1) Beizen . . . . . . . . . . . . . . . | RM —,60 |
| 2) Einseitige Bearbeitung an der Schmirgelscheibe . . . . . . . . . . . | „ 6,— |
| 3) Einseitige Bearbeitung an der Bürste | „ 13,— |
| 4) Auswaschen mit Benzin, Tri o. dgl. . | „ 3,— |

Als drittes Beispiel sei noch das Schleifen und Polieren von Messingteilen von etwa 2 dm² Oberfläche unter einseitiger Bearbeitung einer Fläche von 1 dm² mit

nachfolgendem Lackieren angeführt, das folgende Zahlenwerte für die Akkordlöhne ergibt:

| | | |
|---|---|---|
| 1) | Gelbbrennen . . . . . . . . . . | RM —,80 |
| 2) | Abziehen an der Schmirgelscheibe | „ 7,— |
| 3) | Polieren . . . . . . . . . . . . | „ 10,— |
| 4) | Auswaschen mit Benzin, Tri o. dgl. | „ 3,50 |
| 5) | Spritzlackieren . . . . . . . . . | „ 2,50 |

### 9. Die Kalkulation in galvanischen Lohnbetrieben.

Weitaus schwieriger als in Metallwarenfabriken, in denen stets dieselben Teile in großer Anzahl mechanisch bearbeitet und auf galvanischem Wege veredelt werden, gestaltet sich die Kalkulation für Lohnbetriebe, in denen täglich die verschiedenartigsten Gegenstände zum Galvanisieren angeliefert werden. In den meisten Fällen verlangt sogar der Auftraggeber vorher zu erfahren, wie teuer sich die gewünschte Galvanisierung und Bearbeitung stellt, zumal wenn es sich nur um ein Stück oder eine geringe Anzahl solcher handelt.

Der Lohngalvaniseur muß deshalb auf Grund seiner Erfahrungen die Kosten schätzen, wobei sich erfahrungsgemäß Werte ergeben, die in sehr weiten Grenzen schwanken, wenn man die von verschiedenen galvanischen Lohnbetrieben abgegebenen Preise miteinander vergleicht. Um wenigstens einen gewissen Anhalt für die Kalkulation zu gewinnen, ist es gut, wenn man wenigstens die zur Bearbeitung eines Stückes erforderlichen Schleif- und Polierlöhne kennt oder an einem Musterstück bestimmen kann.

Nach G. LANGBEIN[1]) hat sich in der Praxis gezeigt, daß man auf eine einfache Weise zum Ziele kommt, wenn man die an die Schleifer und Polierer gezahlten Löhne zugrunde legt und diese durchschnittlich mit 4 multipliziert. Der so errechnete Preis ergibt den Verkaufspreis einschließlich aller Unkosten und einem leidlichen Nutzen. Wenn irgend möglich, soll man sich jedoch nicht auf diese Faustregel verlassen, sondern die einzelnen Kalkulationsmomente, wie vorher ausgeführt, auch bei der Lohngalvanisierung berücksichtigen[2]).

Auch in Amerika vertritt man die Ansicht, daß es für die lohngalvanischen Betriebe am richtigsten ist, als Basis für die Ermittlung der Fertigungskosten die für die Schleif- und Polierarbeit erforderliche Zeit zugrunde zu legen. Die Masters' Electro-Plating Association (Genossenschaft der Galvaniseurmeister), New York, eine Unterorganisation der Galvaniseurmeister von USA., hat einen besonderen Ausschuß gebildet zu dem Zwecke, das Kostenproblem im lohngalvanischen Gewerbe eingehend zu prüfen und eine Methode ausfindig zu machen, die eine sichere Kalkulation der in Lohngalvanisierbetrieben vorkommenden Arbeiten ermöglicht[3]).

Man war sich hierbei klar darüber, daß je nach der Größe des Betriebes, dem Beschäftigungsgrad usw. die Kosten für eine bestimmte Warengattung verschieden hoch sein müssen, und wählte deshalb, um zu einem Durchschnitt zu kommen, einen angenommenen Betrieb mit 4 Schleifern, 1 Galvaniseur, 1 Hilfskraft für das Galvanisieren, 1 Bürohilfskraft und 1 Stenotypistin, wobei sich unter Einrechnung aller Unkosten als Kosten für die Polierarbeiten ein Betrag von 2,71 Dollar ergab. Diese Zahl wurde überprüft, indem in fünf verschiedenen Betrieben, laut folgender Tabelle, die Kosten für eine Schleif- und Polierzeit von einer Stunde festgestellt wurden.

---

[1]) Elektrolytische Metallniederschläge (SV.).

[2]) E. KRAUSE: Metall (1921) S. 43/4.

[3]) U: Metal Ind., N. Y. 32 (1934) S. 163/5.

| | Betrieb 1 4 Schleifer und Polierer 700 Std. | Betrieb 2 5 Schleifer und Polierer 875 Std. | Betrieb 3 12 Schleifer und Polierer 2100 Std. | Betrieb 4 10 Schleifer und Polierer 1750 Std. | Betrieb 5 10 Schleifer und Polierer 1750 Std. |
|---|---|---|---|---|---|
| Anlagekapital | 8000,— | 9000,— | 20000,— | 20000,— | 20000,— |
| Produktion | 2800,— | 3000,— | 10000,— | 8000,— | 8000,— |
| Löhne: | | | | | |
| Schleifer und Polierer | 525,— | 875,— | 1560,— | 1310,— | 1360,— |
| Galvaniseure, Hilfskräfte, Lakkierer, Spüler (männlich und weiblich) und verantwortliche Angestellte | 225,— | 350,— | 1615,— | 1325,— | 610.— |
| Beamte und Verkäufer | 650,— | 435,— | 435,— | 650,— | 700,— |
| Büro-Hilfskraft | 65,— | 85,— | 85,— | 85,— | 110,— |
| Materialien | 100,— | 275,— | 1000,— | 1000,— | 400,— |
| Miete | 125,— | 135,— | 225,— | 250,— | 200,— |
| Licht, Kraft | 100,— | 100,— | 250,— | 300.— | 250,— |
| Gas, Wasser und Kohle | 15,— | 50,— | 50,— | 100,— | 125,— |
| Versicherung | 25,— | 50,— | 150,— | 125,— | 150,— |
| Reparaturen und Abschreibungen | 100,— | 115,— | 250,— | 430,— | 315,— |
| Lade- und Transportspesen | 100,— | 75,— | 355,— | 265,— | 210,— |
| Zweifelhafte Forderungen und Nachlässe | 75,— | 90,— | 300,— | 320,— | 195,— |
| Telephon, Büromaterialien usw. | 45,— | 30,— | 50,— | 50,— | 50,— |
| Verschiedenes und Unvorhergesehenes | 100,— | 40,— | 200,— | 250,— | 200,— |
| Gesamtkosten | 2250,— | 2705,— | 6525,— | 6460,— | 4875,— |
| Kosten für eine Polierzeit von 1 Stunde (Gesamtsumme dividiert durch alle Polierstunden) | 3,21 | 3,09 | 3,11 | 3,69 | 2,79 |

Bemerkenswert hierbei ist, daß sich alle Zahlen ziemlich eng um den Betrag von 3 Dollar pro Schleif- und Polierstunde errechnen, abgesehen von den Betrieben Nr. 1 und 4, die Spezialbetriebe darstellen. Rechnet man die Zahlen der vorstehenden Werte in Prozente um, so ergibt sich die nebenstehende Tabelle.

Aus den durchgeführten Berechnungen ergibt sich folgendes einwandfreies Ergebnis:

1. Bei Arbeiten, für die ein durchschnittlicher Umfang an Schleif- und Polierarbeiten erforderlich ist, ist es unzulässig, mit weniger als 3 Dollar pro Stunde der gesamten Schleif- und Polierzeit zu rechnen.
2. Eine genauere Methode besteht darin, die direkten Schleif- bzw. Polier- und Galvaniseurlöhne zu kalkulieren und diese Kosten mit $2^1/_2$ zur Ermittlung der Kosten zu multiplizieren.

Das Verhältnis $2^1/_2 : 1$ kann bei allen zwecks dekorativer Oberflächenbearbeitung in ruhenden Bädern galvanisierten Artikel angewendet werden, jedoch nicht für Trommelgalvanisieren, Hartverchromung, Vergoldung oder Versilberung. Die Trommelgalvanisierung erfordert sehr wenig Lohnarbeit und die Anlage muß in weitgehendem Maße mechanisch arbeiten.

| | Angenommener Betrieb | Betrieb | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Nr. 1 | Nr. 2 | Nr. 3 | Nr. 4 | Nr. 5 |
| | % | % | % | % | % | % |
| Löhne: | | | | | | |
| Schleifer und Polierer | 27,5 | 23,0 | 32,5 | 23,8 | 20,1 | 28,0 |
| Galvaniseure, Hilfskräfte, Lackierer, Spüler, verantwortliche Angestellte usw. | 9,2 | 10,0 | 13,0 | 24,7 | 20,7 | 12,5 |
| Beamte und Verkäufer | 11,8 | 29,0 | 16,0 | 6,7 | 10,0 | 14,2 |
| Bürokraft | 3,4 | 3,0 | 3,0 | 1,3 | 1,3 | 2,3 |
| Materialien | 13,1 | 4,5 | 10,0 | 15,3 | 15,6 | 8,1 |
| Miete | 5,3 | 5,5 | 5,0 | 3,5 | 3,8 | 4,1 |
| Licht und Kraft | 3,9 | 4,5 | 3,8 | 3,8 | 4,7 | 5,1 |
| Gas, Wasser und Kohle | 2,1 | 0,7 | 1,9 | 0,8 | 1,5 | 2,7 |
| Versicherung | 2,6 | 1,1 | 1,9 | 2,3 | 1,9 | 3,1 |
| Reparaturen und Abschreibung | 4,7 | 4,5 | 4,2 | 3,8 | 6,7 | 6,5 |
| Lade- und Transportspesen | 5,2 | 4,5 | 2,8 | 5,4 | 4,2 | 4,3 |
| Zweifelhafte Forderungen und Nachlässe | 4,7 | 3,3 | 3,3 | 4,7 | 4,9 | 4,0 |
| Telephon, Büromaterial usw. | 1,3 | 2,0 | 1,1 | 0,8 | 0,8 | 1,0 |
| Verschiedenes und Unvorhergesehenes | 5,2 | 4,4 | 1,5 | 3,1 | 3,8 | 4,1 |
| Zusammen | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

Bei Hartverchromungsarbeiten hängen die Artikel solange in dem galvanischen Bade und erfordern eine so hohe Stromstärke, daß diese Galvanisierungsart nicht in die Klasse der dekorativen Galvanisierungen eingereiht werden kann.

Bei der Kalkulation für Vergoldungs- und Versilberungsarbeiten und dergleichen müssen besondere Zuschläge für die Kosten der niedergeschlagenen Edelmetalle wegen ihres hohen Preises enthalten sein.

Weitere Arbeiten auf dem Gebiete der Galvanisierungskosten und Kalkulation in galvanischen Betrieben befinden sich in den Aufsätzen von H. KARET[1]) und CH. W. HARDY[2]).

## 10. Einfluß der Metallauflage auf die Galvanisierungskosten.

Bei der Kalkulation lohngalvanischer Arbeiten muß natürlich stets die Metallauflage berücksichtigt werden, und es sollte eigentlich jeder Lohngalvaniseur das Bestreben haben, seine Abnehmer zu beeinflussen, den für eine gute, also genügend starke Metallauflage bedingten höheren Preis anzulegen. Die Kosten für die Vorarbeit des Schleifens und Polierens sind in allen Fällen die gleichen, und die durch einen starken galvanischen Überzug bedingten Mehrkosten sind im allgemeinen nicht sehr erheblich.

So hat J. HAAS[3]) eine eingehende Kostenberechnung bei dünnen und starken Nickelschichten durchgeführt und kommt hierbei zu dem Ergebnis, daß sich die Gesamtkosten für eine bestimmte Warengattung um 13,24% erhöhen, wenn man statt eines Nickelniederschlages von 0,0001" (0,0025 mm) einen solchen von 0,001" (0,025 mm) wählt.

---

[1]) Metal Ind., N. Y. 32 (1934) S. 275/6.
[2]) Metal Ind., N. Y. 34 (1936) S. 342/3.
[3]) Metal Ind., N. Y. 36 (1938) S. 422/3.

## 2. Die Normung in der Galvanotechnik.

Bekanntlich sollen zur Leistungssteigerung unserer Wirtschaft auf Veranlassung des Reichswirtschaftsministers deutsche Normen für verbindlich erklärt werden, so daß sich die gesamte Industrie allmählich auf verbindliche Normen umstellen muß. In erster Linie gilt diese Vorschrift für die Maschinenindustrie und den Apparatebau. Der deutsche Normenausschuß hat bereits zahlreiche Normblätter (DIN-Normen) veröffentlicht, wobei auf die Richtlinien verwiesen sei, die im Aufsatz von L. GOLLER: „Normung in der Industrie"[1]) enthalten sind und eine Hilfe zur Überprüfung von Schwierigkeiten, die bei der Einführung dieser Normen entstehen können, bieten.

Eine derartige Normung wird auch in der Galvanotechnik im In- und Ausland seit langem angestrebt, und zwar nicht allein für die Stärke der galvanischen Niederschläge für bestimmte Zwecke, sondern auch für die Ausgangsmaterialien, d. h. für die Anoden und für die zur Herstellung der galvanischen Bäder dienenden Chemikalien.

So wurde unter dem Protektorat des Research Committee of the American Electroplaters' Society[2]) eine Konferenz einberufen, auf der über die Normung der in der Galvanotechnik verwendeten Materialien und der galvanischen Erzeugnisse verhandelt wurde.

Auch in Frankreich und Belgien hat man die Bedeutung einer Normung in der Galvanotechnik und ihre Vorteile, sowohl für den Hersteller wie für den Verbraucher, erkannt, und man hat besondere Normen aufgestellt, die für die an die französischen und belgischen Bahnen abzuliefernden, mit galvanischen Überzügen versehenen Teile Geltung haben[3]).

In den USA. befaßte sich zuerst die Federal Specifications Board versuchsweise mit der Normung in der Galvanotechnik[4]). U. a. werden hier Vorschläge gemacht für die Verbesserung der geringsten Dicke von Vernicklungen auf Messing (0,005 mm), für die Prüfung von Vernicklungen auf Messing, für die Prüfung von Verchromungen auf weißem Metall oder auf vernickeltem Messing, sowie für die Praxis der Vernicklung und der Verchromung von Messing.

Auf der 8. Tagung der Electroplaters' and Depositors' Technical Society wurde die Frage der Normung der galvanischen Überzüge eingehend diskutiert[5]).

Mit der Normung galvanischer Nickel- und Chromüberzüge auf Messing, Bronze, Kupfer, Zink und Zinkspritzguß befaßte sich ferner das Master Electroplaters' Institut, New York, und nahm die von der American Society for Testing Materials gemachten Vorschläge an[6]).

In ähnlicher Richtung bewegen sich die von der American Electrodepositors' Technical Society gemachten Vorschläge[7]).

C. F. J. FRANCIS-CARTER empfiehlt, Liefervorschriften aufzustellen, die als Grundlage für die Beurteilung aller galvanischen Erzeugnisse dienen sollen. Gleichzeitig werden Angaben über bereits bestehende Liefervorschriften gemacht, und zwar über:

---

[1]) Sonderdruck aus RKW-Nachr. 13 (1939) Heft 6, Sept.; zu beziehen vom Beuth-Vertrieb, Berlin SW 68.

[2]) U: Brass World 26 (1930) S. 329.

[3]) M. BALLAY: Aciers spéciaux (1933) S. 240/57; U: Galvano (1933) Sept. S. 14/5; beide nach Nickel-Ber. (1933) S. 163.

[4]) U: Brass World 28 (1932) S. 25/6. — [5]) U: Metal Ind., Lond. 41 (1932) S. 427/8.

[6]) U: Metal Ind., N. Y. 33 (1935) S. 250/5.

[7]) C. F. J. FRANCIS-CARTER: nach Nickel-Ber. 5 (1935) S. 58.

1. US. Federal Normen für Vernicklungen,
2. Vorschriften für Vernicklungen für die französische Eisenbahn,
3. Vorschriften für die Vernicklung und Verchromung in französischen Fahrradfabriken,
4. Vorschriften von Mssrs. Round and Son, Birmingham,
5. US. Federal Normen für versilberte Tafelgeräte,
6. Vorschriften der Morris Motors Ltd., Oxford, 1932, für hochwertige Vernicklungen und Verchromungen von Automobilteilen.

Die Normung der galvanischen Überzüge wurde von außerordentlicher Bedeutung für die gesamte Galvanotechnik in USA., da hier zum ersten Male der Versuch durchgeführt wurde, allgemein gültige Bedingungen für die Herstellung einwandfreier Vernicklungen von Stahl aufzustellen. Hierüber finden sich noch folgende Angaben[1]:

„Im wesentlichen sind die Bedingungen sehr einfach und klar. Sie behandeln die Mindestdicke der Vernicklung (einschließlich einer Zwischenverkupferung), die mittlere Verchromungsstärke und die Beständigkeit beim Salzsprühversuch. Bedeutungsvoll ist, daß es sich zunächst um eine vorläufige Normung handelt, da man abwarten will, ob bei den unendlich vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten der Vernicklungen alle Anforderungen eingeschlossen sind. Um eine zu große Verwirrung zu vermeiden, wurden nur zwei Vernicklungsarten unterschieden: Vernicklungen für allgemeine Zwecke und Vernicklungen für geringe Beanspruchung. Dabei sind die für besondere Zwecke gebrauchten Starkvernicklungen und die sehr dünnen Vernicklungen für billige, kurzlebige Waren unberücksichtigt geblieben. Die Entscheidung, welcher der oben genannten Arten eine Vernicklung zuzuordnen ist, wird dem Hersteller oder dem Verbraucher überlassen.

Für die Stärke der Vernicklung ist in der Norm eine Mindestdicke an Stelle der in der Praxis bisher üblichen mittleren Dicke vorgeschrieben worden. Dies geschah in der Erkenntnis, daß für die Haltbarkeit der ganzen Vernicklung der Schutzwert der dünnsten Stelle maßgebend ist. Die Größe des Unterschieds in der Schichtdicke eines Niederschlages hängt von der Form des Arbeitsstückes, dem Anodenabstand und dem Streuvermögen des Bades ab. Man kann daher nur von Fall zu Fall entscheiden, wie lange die Vernicklungszeit sein muß, um die Mindestdicke von 0,019 bzw. 0,01 mm (je nach der oben genannten Vernicklungsart) zu erreichen. Bei günstigen Abscheidungsbedingungen kann man im allgemeinen damit rechnen, daß die Mindestdicke bei einer mittleren Dicke von 0,025 bzw. 0,0125 mm erreicht wird. Bei der Durchführung der Vernicklungsarbeit ist außerdem noch mit einem Zuschlag von 10-20% für den Verlust durch Polieren zu rechnen. Es ist also nicht in jedem Falle richtig, die Vernicklungszeit auf eine mittlere Dicke von 0,025 mm, wie es allgemein üblich war, einzustellen.

Für die Feststellung der Lebensdauer wurde der Salzsprühversuch vorgeschrieben, und zwar dient er hier zur Bestimmung der Porosität (Auftreten von Rostpunkten)."

Im Anschluß an diese Versuche wurden Untersuchungen von Nickel- und Chromüberzügen auf Kupfer, Messing, Zink und Zinkspritzguß veröffentlicht[2], die in ähnlicher Weise auch in Frankreich übernommen wurden. In den Vorträgen auf der Korrosionstagung in Paris 1938 beschrieb M. BALLAY[3]) Verfahren, welche zur Bestimmung der Stärke, der Gleichmäßigkeit, der Haftfestigkeit und der Schutzwirkung elektrolytischer Niederschläge zur Verfügung stehen, und machte gleichzeitig Vorschläge zur Normung.

Natürlich müssen nicht nur die galvanischen Niederschläge, sondern auch die Methoden zur Prüfung der galvanischen Niederschläge genormt werden[4].

---

[1]) U: Proc. Amer. Soc. Test. Mater. (1935) S. 686/9; nach Nickel-Ber. 6 (1936) S. 57/9.
[2]) Amer. Soc. Test. Mater., Vordruck 24, Juni 1936; nach Nickel-Ber. 6 (1936) S. 154.
[3]) Nickel-Ber. 9 (1939) S. 114.
[4]) Platers Guide 30 (1934) Nr. 10, S. 15/6; nach Nickel-Ber. (1934) S. 181.

Bei der General Electric Co. werden zu diesem Zwecke die Stärken von Vernicklungen und Verchromungen täglich mikroskopisch untersucht[1]). Die Witterungsbeständigkeit der Überzüge wird durch den Salzsprühversuch (8 Stunden mit 20proz. Kochsalzlösung) ermittelt. Sollen die galvanisierten Gegenstände nach den Tropen verschickt werden, so werden die galvanischen Überzüge in einem Feuchtigkeitsraum mit 100% Feuchtigkeit bei 38° geprüft.

Die vorstehend genannten Literaturstellen bezogen sich vornehmlich auf die Normung und Prüfung der galvanischen Niederschläge selbst; für die beim Galvanisieren verwendeten Chemikalien und Anoden bestehen nur vereinzelt besondere Vorschriften.

Vom britischen Normenausschuß wurden Bestimmungen über Nickelanoden und Nickelsalze erlassen[2]).

Über die deutschen Vorschriften für Nickelanoden wurde vom Deutschen Normenausschuß ein DIN-Normblattentwurf, E 1702, veröffentlicht[3]). Dieser enthält Angaben über die chemische Zusammensetzung der Nickelanoden.

Es bestehen ferner in Deutschland, England und Amerika Vorschläge für die Normung von Cadmiumoxyd, Chromsäure, Kupfersulfat, Nickelammonsulfat, Nickelchlorid, Nickelsulfat, Natriumcyanid und Messing-, Kupfer-, Nickel- und Zinkanoden[4]).

Die Normung in der Galvanotechnik bringt für die gesamte Metallwarenindustrie große Vorteile, da sie einerseits für die Kalkulation die richtigen Unterlagen schafft und andererseits dem Verbraucher die Gewähr gibt, daß die galvanischen Niederschläge in einer Stärke aufgetragen werden, wie sie sich auf Grund praktischer Erfahrungen als wirklich geeignet erwiesen hat, und er nicht Gefahr läuft, durch allzu rasche Abnutzung eines zu dünn aufgetragenen galvanischen Niederschlages oder durch Unansehnlichwerden eines an sich wertvollen Gebrauchsgegenstandes eine rasche Werteinbuße zu erleiden.

Nach Mitteilung von R. C. STANLEY[5]) hat die Vernicklungsindustrie durch die Normung einen besonderen Aufschwung erfahren, der sich durch eine Steigerung im Anodenverbrauch um 40% im Jahre 1936 gegenüber 1933 zeigt. Die Zunahme in Frankreich betrug im gleichen Zeitraum etwa 20%.

Fassen wir das vorstehend Gesagte für deutsche Verhältnisse zusammen, so ist zu sagen, daß es maßgebliche Normen für die Stärke und Qualität elektrolytischer Niederschläge zur Zeit noch nicht gibt.

Die heute in Deutschland benutzten ungeschriebenen Normen sind zum Teil aus dem Bedürfnis der Praxis hervorgegangen und zum größten Teil durch Empfehlungen der deutschen Fachfirmen eingeführt, die sich damit auf diesem Gebiete gewissermaßen inoffiziell als Normengeber betätigt haben.

Im einzelnen sei folgendes ausgeführt, wobei zwischen Normen für die Schichtstärke galvanischer Niederschläge und Richtlinien für die Messung der Schichtstärke unterschieden werden muß.

Normen für die Schichtstärke[6]):

1. Für Kupfer-, Nickel- und Chromniederschläge bedient man sich in Deutschland jener Normen, die vor Jahren in USA. auf Grund umfangreicher Ver-

[1]) W. R. MEYER: Machinist (1937) S. 904/7; nach Nickel-Ber. 7 (1937) S. 180/1.

[2]) U: Metal Ind., Lond. 45 (1934) S. 409/10.

[3]) Z. Metallkde. 28 (1936) S. 182.

[4]) M. W. SCHWARZ: Metal Ind., N. Y. 35 (1937) S. 505/6; s. a. U: Nickel-Ber. (1934) S. 106, 151; s. a. S. 478.

[5]) Nickel-Ber. 7 (1937) S. 1/4.

[6]) Vgl. a. die diesbezügl. Hinweise bei Besprechung der einzelnen Metalle.

suche und auf Grund des Erfahrungsmaterials aufgestellt wurden. Diese Versuche wurden in USA. mit einem großen Aufwand an Arbeit und vor allem auch an materiellen Mitteln durchgeführt und sind sehr zuverlässig.

2. Massenartikel aus Eisen, die in der Trommel oder Glocke vernickelt werden, sollen beim Tauchen in eine Lösung von 200 g/l Kupfervitriol und 10 g/l Schwefelsäure (konzentriert, chemisch rein) keinen roten Anflug zeigen.
3. Für Cadmium- und Zinkniederschläge werden je nach Beanspruchung der in Frage kommenden Teile Schichtstärken von 5—15 $\mu$ empfohlen.
4. Zinniederschläge werden je nach Anspruch in den verschiedensten Schichtstärken ausgeführt. Die unterste bisher erreichte Grenze beträgt bei Herstellung von Elektrolytweißblech und elektrolytisch verzinnten Bändern 6 g/m² Niederschlagsfläche.
5. Blei muß eine Schichtstärke von 0,2—0,3 mm besitzen, wenn es das Grundmetall gegen außenatmosphärische Einflüsse mehrere Jahre hindurch schützen soll. Im Akkumulatorenbau sind sogar Schichtstärken von 0,5 mm üblich.

Hierbei ist jedoch zu betonen, daß die Vorschrift zur Einhaltung einer bestimmten Schichtstärke allein keine Gewähr für einen bestimmten Korrosionsschutz gibt, da dieser von einer Reihe von Faktoren abhängig ist. Die Festlegung einer Mindestschichtstärke hat deshalb nur einen bedingten Wert, und es dürfte im allgemeinen vorzuziehen sein, Normen zur Prüfung der galvanischen Schichten hinsichtlich ihrer Korrosionsbeständigkeit unter Berücksichtigung der an sie gestellten praktischen Anforderungen aufzustellen, wobei besonders zu beachten ist, daß der Korrosionsschutz galvanischer Überzüge nicht allein von der Dicke, sondern auch von der Porosität der Überzüge abhängt und deren Qualität im übrigen auch für ihre Haftfestigkeit auf der Unterlage maßgebend ist.

Normen für die Korrosionsprüfung:

Die Durchführung von Korrosionsuntersuchungen beschreibt das DIN-Normblatt 4850, während die Maßeinheiten für Gewichts- und Dickenabnahme durch Korrosion aus dem DIN-Normblatt 4851 hervorgehen. Zur Durchführung solcher Korrosionsversuche dienen in der Praxis vornehmlich sogenannte Salzsprühapparate und Wechseltauchgeräte, die bereits in dem Kapitel „Prüfung metallischer und nichtmetallischer Schutzschichten"[1]) ausführlich beschrieben sind.

## 3. Allgemeine Grundsätze über Unfall- und Krankheitsschutz in galvanischen Betrieben.

### 1. Einleitung.

Bekanntlich hat sich der Staat einen weitgehenden Einfluß in der Unfall- und Krankheitsverhütung in gewerblichen Betrieben gesichert. Die Beachtung der in der Reichsversicherungsordnung niedergelegten gesetzlichen Bestimmungen über die Reichsunfallversicherung unterliegen der laufenden Kontrolle seitens der Berufsgenossenschaften[2]).

Es ist deshalb auch Pflicht jedes Unternehmers, sich mit den für seinen Betrieb maßgebenden Vorschriften, wie sie sich aus diesen Gesetzen sowie aus den Reichsgewerbeordnungen ergeben, vertraut zu machen. Die Berufsgenossenschaft der che-

[1]) Siehe S. 1139.
[2]) K. Schildt: Chem. Apparatur 26 (1939) S. 249/52, 269/72, 289/94, 308/10.

mischen Industrie hat für diesen Zweck besondere Merkblätter herausgebracht und auch ausführliche Unfallverhütungsvorschriften veröffentlicht[1]).

Hiernach hat der Unternehmer die Pflicht, „soweit es nach dem Stande der Technik möglich ist, alle Baulichkeiten, Arbeitsstätten, Betriebseinrichtungen, Maschinen und alle Gerätschaften so einzurichten und zu erhalten, daß die Versicherten gegen Unfall und Berufskrankheiten geschützt sind". Besonders eingehende Unterlagen hierüber befinden sich in dem umfangreichen Werke „Handbuch des Arbeiterschutzes und der Betriebssicherheit" von Fr. Syrup[2]).

Es würde jedoch im Rahmen des vorliegenden Handbuches zu weit führen, hierauf näher einzugehen.

Hat sich also der Unternehmer vergewissert, daß seine Fabrikations- und sonstigen Arbeitsräume in baulicher und sanitärer Beziehung für die vorgesehene Fabrikation den behördlichen Vorschriften entsprechen, so sind im besonderen für galvanische Betriebe noch die folgenden Gesichtspunkte von wesentlicher Bedeutung.

### 2. Lichtverhältnisse.

Da bekanntlich die galvanischen Veredlungsarbeiten mit besonderer Sorgfalt durchgeführt werden müssen und deshalb ein besonders gutes Licht verlangen, ist bei der Wahl der Arbeitsräume dafür zu sorgen, daß diese möglichst hell und mit genügend großen Fenstern versehen sind, ebenso wie auch für ausreichende künstliche Beleuchtung gesorgt sein muß. Beim Vorhandensein von elektrischer Beleuchtung soll durch Wahl sogenannter Tageslichtlampen bzw. einer entsprechenden Mischbeleuchtung eine dem Tageslicht möglichst ähnliche Beleuchtung geschaffen werden. Für das Tageslicht soll als Norm gelten, daß pro Kopf der dort beschäftigten Arbeiter 0,25—0,5 m² Fensterfläche vorhanden sein soll, wobei zweckdienlich die gesamte Fensterfläche $^1/_5$—$^1/_6$ der Bodenfläche der Arbeitsräume ausmachen soll.

Sind die Fenster nur auf einer Seite des Arbeitsraumes angeordnet, so soll die Raumtiefe 7 m nicht übersteigen, wenn nicht eine zusätzliche Beleuchtung von oben vorhanden ist. Die Wände sollen einen hellen Anstrich von Ölfarbe erhalten und entweder ringsum oder mindestens an denjenigen Stellen, die leicht beim Arbeiten Wasser-, Bäder- oder Säurespritzer erhalten, mit abwaschbaren, säurefesten Fliesen von heller Farbe belegt werden.

### 3. Be- und Entlüftung und Beheizung der galvanischen Werkstätten.

Da an den galvanischen Bädern sich stets mehr oder minder große Mengen von Gasen entwickeln, die auch einen Teil der Badflüssigkeit mit in die Höhe reißen, ist für ausreichende Raumentlüftung Sorge zu tragen, was bei geeigneter Witterung am einfachsten durch Öffnen der Fenster erreicht wird. Da dies jedoch nicht immer ausreicht und außerdem die Lufterneuerung in der kalten Jahreszeit auf diesem Wege nicht möglich ist, sollen zweckmäßig genügend große Ventilatoren oder Exhaustoren vorgesehen werden. Solche Absaugeanlagen können aber nur dann wirksam und zugleich wirtschaftlich arbeiten, wenn sie strömungstechnisch richtig gebaut sind, so daß für ihre Herstellung und Anlegung zweckdienlich eine Fachfirma hinzugezogen wird. Besonders zu beachten ist, daß bei größeren Anlagen nicht nur die verbrauchte Luft abgesaugt wird, sondern auch die erforderliche Frischluft zugeführt werden muß, die in der kalten Jahreszeit vor ihrem Eintritt erwärmt und gegebenenfalls auch filtriert werden muß[3]).

---

[1]) SV. — [2]) SV.

[3]) „Lüftungsgrundsätze", aufgestellt vom Fachausschuß für Lüftungstechnik des VDI, Berlin 1937, VDI-Verlag.

Als besonders vorteilhaft haben sich für große Räume zwecks gleichzeitiger Erwärmung und Raumbelüftung sogenannte Lufterhitzer erwiesen, bei denen die angesaugte Frischluft über einen elektrisch oder mit Dampf beheizten Großoberflächenheizkörper geleitet und in den Raum gedrückt wird. Gewöhnlich genügt in den Arbeitsräumen eine Temperatur von 15°, sofern sich die Arbeiter in Bewegung befinden; für sitzende Beschäftigung soll die Temperatur, die im übrigen durch Thermometer kontrolliert werden soll, etwa 20° betragen.

Die Beheizung der galvanischen Werkstätten erfolgt am besten durch Heizkörper, die für sich regulierbar und an die Zentralheizungsanlagen angeschlossen sind.

Muß die Beheizung mit Öfen vorgenommen werden, so sollen Ofenschirme zum Schutz gegen die strahlende Hitze vorhanden sein. Bei Gasbeheizung müssen die Abgase nach außen bzw. in den Schornstein abgeleitet werden. Im Hochsommer soll sich durch gute Lüftung bzw. durch Ventilatoren eine häufige Lufterneuerung ermöglichen lassen, ebenso wie das direkte Sonnenlicht durch Anbringen geeigneter Vorhänge abgeschirmt werden soll.

Neben der allgemeinen Belüftung der Arbeitsräume macht sich zusätzlich noch die Absaugung derjenigen galvanischen Bäder erforderlich, bei denen in großem Maße schädliche Gase und Dämpfe entstehen. Hier sind in erster Linie zu nennen Bäder für Verchromung, für die anodische Oxydierung von Aluminium- und Magnesiumlegierungen (Eloxal- und Elomagverfahren), für die Eisenplastik in heißen Bädern, für stark alkalische bzw. cyanidische Bäder, wie Entfettungsbäder, Cadmiumbäder, Glanzzinkbäder, für Trommel- und Glockenapparate zur Erzeugung von Arsen-(Grauglanzoxyd-)niederschlägen, warm arbeitende Ring- und Wanderbäder für die cyanidische Verkupferung und Vermessingung, die zweckmäßig mit besonderen Entlüftungshauben oder Absaugerahmen, die an einen Exhaustor angeschlossen sind, ausgerüstet werden. Bei vielen dieser galvanischen Bäder ist zu beachten, daß gleichzeitig Wasserstoff und Sauerstoff entwickelt werden, die, wenn nicht genügend rasch abgesaugt wird, ein explosives Gemisch von Knallgas bilden, das leicht durch einen Unterbrechungsfunken zur Entzündung gebracht wird. Manchmal begnügt man sich bei derartigen Bädern damit, lediglich an der einen Seite der Wanne ein geschlitztes Rohr mit Saugfänger vorzusehen, wenn es sich um die Absaugung verhältnismäßig schmaler Bäder handelt, wobei noch an der gegenüberliegenden Seite ein perforiertes, an die Druckluftleitung angeschlossenes Rohr angebracht werden kann, damit die über der Wannenoberfläche sich sammelnden Gase nach hinten zu dem Absaugerohr gedrückt werden.

Da bei Verwendung solcher örtlicher Entlüftung an den einzelnen Bädern unter Umständen ein Unterdruck in den Arbeitsräumen auftritt, muß die Frischluftzufuhr ermöglicht oder besonders geschaffen werden.

Zuweilen, besonders im Winter, hat man in galvanischen Betrieben sehr stark unter sogenannter Wrasenbildung zu leiden, veranlaßt durch den starken Feuchtigkeitsgehalt der Luft, die in Form dichter Nebel den ganzen Raum erfüllt. Im allgemeinen wird dieser Übelstand durch eine gründliche Lufterneuerung unter Einblasen von angewärmter Frischluft beseitigt. In manchen Fällen wirkt die kühle Decke des Raumes als Kondensationsmittel auf die mit Wasserdampf übersättigte Raumluft, so daß man nur durch einen geeigneten Wärmeschutz der Raumdecke diesem Übelstand begegnen kann.

### 4. Entlüftung der Polierräume und der Schleiferei.

Bekanntlich entsteht in diesen Räumen sehr viel Staub und Schmutz, der am besten an seiner Entstehungsstelle abgesaugt und einer meistens an der Außenseite

des Gebäudes angebrachten Staubsammelanlage zugeführt wird. Hierbei ist auch darauf zu achten, daß die Absaugeleitungen strömungstechnisch richtig angelegt sind und keine toten Winkel und dergleichen enthalten, wo sich der Polierstaub in größerer Menge festsetzen kann, da sonst durch Selbstentzündung des fein verteilten Polierstaubes innerhalb der Absaugerohre leicht Brände entstehen, die auf die Gebäudeteile übergreifen können. Jede Schleif- und Polierscheibe soll in einer verstellbaren, mit verschraubbaren Kappen versehenen Blechhaube sitzen, damit die Haube — je nach Erfordernis an Form und Größe der zu bearbeitenden Werkstücke — verstellt werden kann. Sie ist an die Absaugeleitung angeschlossen, damit der entstehende Polierstaub sofort beim Entstehen abgesaugt wird.

Trotz dieser vorgeschriebenen Einzelabsaugung des Polierstaubes ist es nicht völlig zu vermeiden, daß sich auch in den Schleif- und Polierräumen noch Staub und Polierschmutz niederschlägt, der möglichst täglich einmal entfernt werden soll. Vor dem Kehren besprengt man den Boden mit Wasser.

Die Vorschriften über die Ausrüstung der Schleif- und Polierwerkstätten sind nicht reichsgesetzlich festgelegt; sie richten sich nach örtlichen Polizeiverordnungen, von denen die Polizeiverordnung von Arnsberg[1]) wohl als grundlegend anzusehen ist. Wir lassen deshalb nachstehend die „Bestimmungen über Schleifen und Polieren auf anderem Material und über Pliesten und Polieren" folgen:

„§ 17. In Neuanlagen oder nach Vornahme wesentlicher Umbauten dürfen in Schleif-, Pliest- und Polierräumen andere Arbeiten nicht verrichtet werden.

§ 18. 1. Die Fußböden müssen eben, fest und dicht sein.

2. Die Wände und Decken müssen eine glatte Oberfläche und, soweit sie nicht mit einer abwaschbaren Bekleidung versehen sind, einen hellen Anstrich haben.

3. Der Anstrich ist nach Bedarf, Kalkanstrich mindestens einmal jährlich, anderer Anstrich mindestens alle 5 Jahre zu erneuern.

§ 19. Der Fußboden muß stets sauber gehalten werden. Der Arbeitsplatz ist täglich, der übrige Fußboden, die Wände und Decken und alle Einrichtungsgegenstände sind mindestens wöchentlich einmal zu reinigen. Die Reinigung muß nach Arbeitsschluß feucht oder mittels Staubabsaugung oder sonst unter Vermeidung von Staubentwicklung durchgeführt werden.

§ 20. 1. Alle Schleifsteine und Schleifscheiben, alle Bürstenscheiben und Lappenscheiben, gleichgültig ob sie oder der zu schleifende Gegenstand vor dem Gebrauch befeuchtet oder eingefettet werden oder nicht, ebenso alle anderen Pliest- und Polierscheiben, bei denen weder die Scheibe noch die zu bearbeitenden Gegenstände eingefettet werden, sind mit einer mechanischen Staubabsaugung zu versehen, die das Austreten von Staub und Fasern in den Arbeitsraum wirksam verhindert.

2. Bei Neuanlagen und wesentlichen Veränderungen der Anlagen sind auch alle Pliest- und Polierscheiben, bei denen die Scheibe selbst oder der zu bearbeitende Gegenstand eingefettet wird, mit einer mechanischen Staubabsaugung, die den Anforderungen in Absatz 1 entspricht, zu versehen.

3. Ausgenommen von dieser Vorschrift sind Kunststeine oder -scheiben, wenn auf ihnen nicht trocken geschliffen wird und wenn sie zu solchen Arbeiten benutzt werden, zu denen bisher Sandstein verwendet wurde.

§ 21. 1. Die Umhüllungskästen müssen so beschaffen sein, daß ein Austreten des Staubes in die Raumluft verhütet wird.

2. Die Rohre der Absaugungsvorrichtungen müssen in allen Teilen sorgfältig gedichtet und benutzte Rohranschlüsse dicht verschlossen sein. Die Saugrohrleitungen müssen so beschaffen, angeschlossen und geführt sein, daß scharfe Richtungs- und Querschnittsänderungen vermieden werden und daß sie ohne Schwierigkeit gereinigt werden können.

---

[1]) Sonderbeilage zum Stück 33 des Amtsblatts der Preußischen Regierung zu Arnsberg vom 15. 8. 1931.

3. Der Schleifstaub muß so aufgefangen und niedergeschlagen oder fortgeleitet werden, daß er nicht in die Luft des Arbeitsraumes gelangen und daß die Nachbarschaft durch ihn nicht geschädigt werden kann. Auch Schädigungen durch Geräusche der Staubabsaugung sind zu vermeiden.

§ 22. 1. Alle Schleifkörper sind mit starken, gut befestigten Schutzhauben oder nachstellbaren Schutzbügeln aus zähem Stoff auszurüsten. Das Nachstellen der Schutzbügel muß der Abnutzung der Schleifkörper entsprechend erfolgen. Ausgenommen von diesen Bestimmungen sind die Schleifmaschinen mit automatischer Zuführung und einer Schleifgeschwindigkeit unter 10 m/sec.

2. Macht die Art der auszuführenden Arbeit die Anbringung von Schutzhauben oder Schutzbügeln unmöglich, so sind konische Scheiben mit auswechselbaren Seitenbacken zu verwenden.

3. Schleifmaschinen und Ringe, die an den Seitenflächen benutzt werden, müssen von einem ausreichend stark bemessenen und in Längsrichtung der Achse verstellbaren Schutzring aus zähem Stoff (z. B. Schmiedeeisen, Stahl) umschlossen sein.

§ 23. Bei Verwendung von Schwabbelscheiben, sowie bei Verwendung von Öl ist das Rauchen verboten.“

## 5. Entlüftung von Beizereien und Gelbbrennanlagen.

Wegen der Gefährlichkeit der beim Gelb- bzw. Glanzbrennen entstehenden nitrosen Gase müssen diese unmittelbar am Entstehungsort abgesaugt werden. Bei kleineren Anlagen kann der erforderliche Unterdruck durch Druckwasserdüsen erzielt werden, wobei zweckmäßig auch an der Arbeitsstelle Druckwasser mit feinen Düsen verspritzt wird, damit die spezifisch schweren nitrosen Gase nach der hinter den Gelbbrenngefäßen liegenden Absaugeleitung geführt werden. Diese Art der Absaugung ist jedoch nur bei sehr kleinen Anlagen wirksam, während man bei größeren Anlagen vorzieht, die Absaugung mittels säurefester Exhaustoren, wie dies bereits früher[1]) ausgeführt wurde, vorzunehmen.

Es empfiehlt sich, an Gelbbrennanlagen ein Warnungsschild mit folgender Aufschrift anbringen zu lassen:

**„Nitrose Gase, braune oder rote Dämpfe, sind sehr gesundheitsschädlich. Schon durch Einatmen kleiner Mengen können schwere Schädigungen entstehen. Die nachteilige Wirkung der nitrosen Gase zeigt sich erst nach mehreren Stunden. Wer daher nitrose Gase eingeatmet hat, sollte, auch wenn er sich gesund fühlt, zum Arzt gehen. Unbedingt muß dieses geschehen, wenn man nach Einatmen nitroser Gase die geringsten Atembeschwerden fühlt. (Das beste Vorbeugungs- und Heilmittel ist die Einatmung von Sauerstoff. Diese kann am besten nur der Arzt anwenden.) Deshalb hüte man sich davor, nitrose Gase einzuatmen. Ausgelaufene oder verschüttete Säure ist durch Abspülen mit viel Wasser zu beseitigen, aber nie mit Sägemehl, Putzwolle, Asche oder Erde aufzunehmen.“**

Im übrigen sei auf das Merkblatt „Nitrose Gase in Metallbeizereien (Metallbrennen). Wie entstehen nitrose Gase, wie wirken sie und wie schützt man die Arbeiter dagegen?“[2]), sowie auf den Abschnitt 26 der Unfallverhütungsvorschriften[3]), Metallbrennen betreffend, hingewiesen.

Die Entlüftung bei größeren Beiz- und Gelbbrennanlagen wird am besten mit Hilfe der bereits mehrfach erwähnten Absaugerahmen unter Anschluß an einen Exhaustor durchgeführt.

---

[1]) Siehe S. 284.

[2]) In: Ärztliche Merkblätter über berufliche Vergiftungen und Schädigungen durch chemische Stoffe, 2. Aufl. 1925, zu erhalten von der Deutschen Gesellschaft für Arbeitsschutz, Frankfurt/M.

[3]) Herausgegeben von der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie (SV.).

**6. Entlüftung von Entfettungsanlagen, die mit flüchtigen Entfettungsmitteln, wie Benzin, Tri- oder Perchloräthylen oder dergleichen arbeiten.**

Geschlossene Räume, in denen erhebliche Mengen dieser Entfettungsmittel verdunsten, müssen ausreichend entlüftet werden. Hierbei soll die Abführung der Luft durch ein nahe am Boden liegendes Rohr und die Zuführung von Frischluft durch eine hochgelegene Öffnung erfolgen. Von den oben angeführten Entfettungsmitteln ist Benzin (Leichtbenzin, Testbenzin) am leichtesten flüchtig, da es schon bei gewöhnlicher Temperatur verdampft, leicht entzündlich und mit Luft gemischt leicht explosiv ist. Auf dieses Gefahrenmoment wird in den vom Reichsverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften herausgegebenen Bestimmungen in dem Abschnitt „Schutz gegen gefährliche Gase und Dämpfe" ausdrücklich hingewiesen und auf folgende Punkte besonders aufmerksam gemacht:

1. **Rauchverbot** strengstens beachten! Streichhölzer, Feuerzeuge, sonstige funkenbildende Gegenstände zuverlässig aus den zu reinigenden Sachen entfernen! Gefolgschaftsmitglieder dürfen solche Gegenstände nicht mit in die Benzinwäschereien bringen! Deren Räume nicht mit Nagelschuhwerk betreten!
2. **Erdung** der Maschinen, Apparate und Gefäße — entsprechend den Unfallverhütungsvorschriften — jährlich durch einen Sachverständigen prüfen lassen!
3. Maschinen, Apparate und Gefäße, in denen Benzin verwendet wird, stets gut verschlossen halten und ihre **Dichtigkeit** laufend überprüfen. **Bedienung** der Maschine und besonders der **Destillieranlage nur durch zuverlässige, erfahrene Gefolgschaftsmitglieder**! **Ausbesserungsarbeiten** an Maschinen und Gefäßen mit Werkzeugen aller Art **erst nach Entleerung** der Gefäße **und Entlüftung** des ganzen Raumes!
4. Während der Reinigungsarbeiten für genügende **Entlüftung** und gefahrlose Entfernung der Benzindämpfe sorgen! Stets bedenken, daß Benzindämpfe schwerer als Luft sind und sich deshalb am Fußboden lagern!
5. Gesamte Anlage **auf Entfernung von anderen Arbeitsräumen** und Nachbarbetrieben überprüfen, damit die Benzindämpfe auch bei ungünstigen Wetterverhältnissen nicht durch funkenbildende Maschinen, Werkzeuge usw. oder an offenen Feuerungen (Dampfkesseln) zur Entzündung kommen können! **Keine direkte Verbindung** durch Türen, Fenster, Riemendurchlässe, Kanäle usw. **zu Räumen**, in denen **Funkenbildung** möglich ist.

Auch die Aufbewahrung größerer Mengen dieser flüchtigen Lösungsmittel im Arbeitsraume ist unzulässig. Die Lagerung soll in einem besonders abgetrennten Raum, der den feuerpolizeilichen Vorschriften entspricht, vorgenommen werden, dessen Betreten in der Dunkelheit nur mit Sicherheitslampe gestattet ist.

Wird mit diesen Fettlösungsmitteln an offenen Behältern gearbeitet, so soll über diesen eine Abzugshaube angebracht werden, die aber nicht mit Lockflamme ausgerüstet sein oder in einen Kamin münden darf, sondern mittels einer besonderen Abzugsleitung ins Freie münden soll. Behälter, die solche Fettlösungsmittel enthalten, müssen bei Nichtbenutzung mit einem dichtschließenden Deckel verschlossen werden.

Ähnliche Vorschriften sind auch bei Verwendung von Tri- oder Perchloräthylen zu beachten, obwohl diese Fettlösungsmittel nicht brennbar und explosiv sind. Über Näheres sei auf das „Merkblatt für die Verwendung von Trichloräthylen (Tri)"[1]) verwiesen.

---

[1]) Herausgegeben von der Berufsgenossenschaft der Feinmechanik und Elektrotechnik.

Da die erwähnten Fettlösungsmittel der Haut das Fett entziehen und diese brüchig machen, empfiehlt es sich, nach Arbeitsschluß ein gründliches Einreiben mit LPW-Galvaniseursalbe[1]) vorzunehmen.

### 7. Galvanische Bäder als Gefahrenquelle.

Wannen für galvanische Bäder und Behälter, welche ätzende, heiße oder giftige Stoffe enthalten, sind, soweit es mit der Arbeitsweise vereinbar ist, sicher abzudecken oder so hoch zu stellen, daß bei normaler Vorsicht ein Hineinstürzen unmöglich ist. Hauptsächlich kommt dieses für gemauerte oder versenkte Bäder in Frage, besonders wenn sie mit stark alkalischen oder sauren Flüssigkeiten gefüllt sind. Aus gleichem Grunde sollen giftige galvanische Bäder bei Arbeitsschluß mit einem verschließbaren Deckel versehen und auf die Giftigkeit des Inhaltes durch eine Aufschrift „Gift" oder durch die gleichzeitige Anbringung eines Totenkopfes hingewiesen werden. Für Räume, in welchen trotz Anwendung aller Sorgfalt bei Verwendung leicht flüchtiger Stoffe explosive Gase entstehen können, ist die Verwendung jeder offenen Flamme und auch das Rauchen strengstens zu verbieten.

### 8. Gefahren bei elektrischen Anlagen.

Die Sicherheitsvorschriften für elektrische Anlagen, auf die an dieser Stelle ausdrücklich verwiesen sei[2]), sind von dem Verband Deutscher Elektrotechniker zusammengestellt worden.

Gefahren durch Erdungskurzschlüsse kommen bei galvanischen Anlagen und Schleifereien nur insoweit in Frage, als heute fast allgemein der Antrieb der erforderlichen Maschinen durch Kupplung mit Elektromotoren erfolgt. Es ist deshalb auf genaue Einhaltung der Leitungsquerschnitte wegen möglicher Feuersgefahr durch Überlastung der Leitungen, ferner auf sichere Isolation und sachgemäße Verlegung der Leitungen zu achten. Ebenso ist funkenfreier Gang sämtlicher verwendeter Motoren äußerst wichtig, damit nicht eine Entzündung explosiver Gase stattfinden kann. In Betrieben, in denen mit Säuren oder Alkalien gearbeitet wird und für die Aufstellung der elektrischen Maschinen kein besonderer Raum vorgesehen werden kann, sind von den Arbeitern, die diese Maschinen bedienen, besondere Vorschriften zu beachten, sowie die Erdung der Gehäuse der Motoren, sofern die Netzspannung an den elektrischen Einrichtungen bei Berührung gefährlich ist. In Akkumulatorenräumen, wo sich Knallgase beim Laden entwickeln, ist für einwandfreie Ventilation zu sorgen. Das Betreten mit offenem Feuer, das Entzünden von Streichhölzern, Rauchen usw. ist lebensgefährlich.

### 9. Gefahren in Schleifereien.

Hölzerne Schleifscheiben sollen aus mindestens drei gegeneinander versetzten und gegen die Struktur des Holzes gegeneinander gerichteten, gut verleimten Teilen bestehen, damit sie nicht bei der raschen Umdrehung oder beim Bearbeiten der Gegenstände zerreißen. Auf die sorgfältige Belederung der Holzscheibe ist besonders zu achten. Bei Abreißen der Lederriemen bei zu großer Umfangsgeschwindigkeit kann leicht ein Mann erschlagen werden, wenn er in der Nähe der Scheibe arbeitet. Über die Gefahren und Abhilfe bei Verwendung von Vollschmirgelscheiben, Sandstein- oder keramisch gebundenen Schleifscheiben sei sowohl auf die behörd-

[1]) Hersteller: Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig.
[2]) Vorschriftenbuch des VDE. (SV.).

lichen Vorschriften als auch auf diejenigen, die von den Lieferfirmen gemacht werden, hingewiesen.

Antriebsriemen dürfen nur mittels Losscheiben ausgerückt werden. Das Abwerfen von den Riemenscheiben, ebenso das Wiederauflegen der Riemen bei diesen Maschinen ist sehr gefährlich. Es müssen deshalb Schleif- und Poliermaschinen, die mit Riemenantrieb versehen sind, stets mit Voll- und Losscheiben gebaut sein. Zur Befestigung der Schleifscheiben auf der Welle sollen nach Möglichkeit bei den Befestigungsflanschen scharfkantige Muttern vermieden werden. Man wählt deshalb runde Flanschenmuttern und schärft dem Arbeiter, besonders dem jugendlichen Arbeiter, ein, nicht die Finger in die meist mit Innengewinde versehenen Bohrungen an den Enden der Welle zu stecken. Durch solche Spielereien sind schon viele Unglücksfälle entstanden, wenn das Innengewinde den hineingesteckten Finger erfaßt und ihn abreißt. Man baut daher meistens solche Maschinen derart, daß das Innengewinde der Welle erst weit hinten in der Bohrung der Wellenenden beginnt, so daß vorn eine glatte Bohrung bleibt oder man läßt einen bis nach vorn reichenden Sicherheitsstift stehen.

Bei den rasch laufenden Schleifscheiben kommt es leicht vor, daß Kleidungsstücke von den Scheiben, oft auch vom Gewinde der Welle oder auch von den Flanschenmuttern erfaßt werden. Es ist deshalb auf anliegende Kleidung der in den Schleif- und Polierräumen beschäftigten Arbeiter besonders zu achten[1]).

Als weitere Gefahrenquelle in Schleifereien sind die dort manchmal auftretenden Brände zu erwähnen, die vereinzelt sogar zur Einäscherung des gesamten Betriebes führten und auf Selbstentzündung des sogenannten Schleifmülls zurückzuführen sind. Als Hauptursachen kommen folgende in Betracht:

1. Sämtliche Arten von sogenannten trocknenden Ölen nehmen bei Berührung mit Luft den Sauerstoff unter Bildung von Oxyverbindungen in sich auf. Hierbei können unter bestimmten Voraussetzungen derart große Wärmemengen frei werden, daß eine Selbstentzündung der ölgetränkten Stoffabfälle eintritt, die an sich nicht ohne weiteres durch Luftsauerstoff oxydierbar sind.
2. Die im Schleifmüll enthaltenen feinverteilten Metalle sind imstande, auf ihrer Oberfläche alle Gase, zu denen sie chemische Verwandtschaft besitzen, soweit zu verdichten, daß Selbstentzündung eintritt.

Hieraus ergibt sich als sicherstes Vorbeugungsmittel gegen derartige Brandfälle folgende Maßnahme:

Mindestens einmal wöchentlich alle Geräte, Maschinen, Regale usw. in der Schleiferei vom Staub befreien! Ferner die Anhäufung von Schleifmüll verhüten und außerdem diesen Schleifmüll täglich aus der Werkstatt entfernen und in geschlossenen eisernen Behältern unterbringen!

### 10. Gefahren bei Brünieranlagen, die mit geschmolzenen Salzgemischen oder mit konzentrierten Salzlösungen arbeiten.

Die hier vereinzelt vorgekommenen Unglücksfälle veranlassen uns, besonders darauf hinzuweisen, daß die benutzten Salzgemische sehr stark ätzend sind. Spritzer dieser Bäder, die ins Auge gelangen, können zum Verlust des Augenlichtes führen. Aus diesem Grunde sollen auch Schutzbrillen, laugenfeste Handschuhe, Schürzen und Stiefel getragen werden. Ferner müssen die zu brünierenden Gegenstände

---

[1]) W. Koenig: „Arbeitskleidung und Schutzkleidung in Staub- und Schmutzbetrieben“ in: Arbeit und Kleidung, Beiheft 28 (1939) zum Zbl. Gewerbehygiene, S. 103/14.

trocken und möglichst vorgewärmt in das Brünierbad getaucht werden. Beim Abschrecken bzw. Abspülen in Wasser kann leicht ein Verspritzen der anhaftenden Lauge eintreten, so daß es sich zwecks gründlicher Spülung nach dem Brünieren empfiehlt, die erste Spülung in heißem Wasser vorzunehmen und erst dann das übliche Spülen mit kaltem Wasser folgen zu lassen. Besonders zu beachten ist, daß keine Gegenstände mit geschlossenen Hohlräumen ins heiße Brünierbad getaucht werden, da durch plötzliche Erwärmung der eingeschlossenen Luft Explosionen auftreten, bei denen durch Verspritzen des Brünierbades sehr gefährliche Ätzungen entstehen.

Beim Durchbrennen oder Defektwerden des Brünierkessels können bei Holz- oder Kohlenfeuerung sehr heftige Brände entstehen, wenn das Brünierbad auf das darunter befindliche brennende Heizmaterial fließt. Zum Löschen soll hier nicht Wasser, sondern Sand benutzt werden, der in einem bereitstehenden Sandkasten rasch greifbar sein soll.

### 11. Gefahren beim Ansetzen von Entfettungslaugen oder stark alkalischen Beizbädern.

Bei der Auflösung von Ätzalkalien oder Ätzalkalien enthaltenden Salzmischungen findet eine starke Erwärmung der Lösung statt. Bei unzureichender Wassermenge und schlechter Durchmischung während des Lösungsvorganges können sich am Boden der Gefäße stark konzentrierte und überhitzte Lösungsschichten ausbilden, die u. U. bei Zugabe von Wasser oder bei einsetzendem Umrühren zu explosionsartiger Wasserverdampfung führen können. Hierbei wird eine plötzliche Umwälzung des gesamten Badinhaltes verursacht, was ein Herausschleudern der heißen, stark ätzenden Badflüssigkeit veranlassen kann.

Das Auflösen von Entfettungsbädern und stark alkalischen Beizbädern, z. B. für Aluminium und Aluminiumlegierungen, ist daher mit größter Vorsicht unter Beachtung der nachstehenden Vorschriften durchzuführen:

1. Der Badbehälter wird zur Hälfte mit kaltem, reinem Leitungswasser gefüllt.
2. Das trockene Beizsalz wird in kleinen Mengen zugegeben und unter dauerndem Umrühren aufgelöst. Zusätzliche Erwärmung durch Dampf- oder Gasbeheizung ist hierbei streng zu vermeiden. Das Salz darf also nicht in der gesamten Menge eingeschüttet und der Selbstauflösung überlassen werden.
3. Auffüllen zur vorgeschriebenen Badspiegelhöhe (etwa 10 cm unter dem oberen Wannenrand).

Zum Umrühren der Lösung verwendet man Holzlatten, keinesfalls Eisen-, Kupfer-, Messing- oder Aluminiumrohre.

Beim Beizen von großflächigen Aluminiumteilen und Hohlkörpern ist zu beachten, daß die Beize nur eine Temperatur von 60–70° besitzen darf. Trotzdem tritt beim Beizen von Blechen und anderen großflächigen Teilen eine außergewöhnlich starke Gasentwicklung auf, die besonders bei verschmutzten Beizbädern zu einer starken Schaumentwicklung führt. Hierbei steigt durch Verdrängung der Flüssigkeit der Badspiegel, so daß unter dem Einfluß der stärkeren Gasentwicklung ein Überlaufen der heißen, ätzenden Badflüssigkeit erfolgen kann. Beim Beizen von Rohren erhitzt sich das Innere dieser Teile infolge der eintretenden chemischen Reaktion des Ätzbades, und es setzt ein verstärkter Angriff auf das Aluminium ein. Die Folge hiervon ist eine Erhöhung der Gasentwicklung, die beim schrägen oder senkrechten Eintauchen des Aluminiumrohres ein ruckartiges Ansteigen des Ätzbades innerhalb desselben unter periodischem Herausschleudern des Badinhaltes verursachen kann. Beim Beizen von Aluminiumrohren soll deshalb darauf geachtet werden, daß die

herausragenden Rohrenden nicht auf den Arbeiter oder auf die in der Nähe beschäftigten Leute gerichtet sind.

### 12. Gefahren bei Verwendung von Lackier-, Zaponier- und Trockenöfen.

Wegen der Explosionsgefahr der Lackdünste dürfen Lackier- bzw. Trockenöfen nicht unmittelbar mit Flammen beheizt werden. Die entstehenden Mischgase und Lackdünste müssen in voneinander getrennte Abzüge geleitet werden. Die Türen der Öfen sollen so eingerichtet sein, daß sie sich bei leichtem Überdruck im Inneren leicht öffnen, und außerdem müssen sich an der Decke Explosionskappen von möglichst großem Querschnitt befinden. Genaue Einzelheiten über die Art der Aufstellung und die für den Betrieb derartiger Öfen zu beachtenden Vorschriften sind in den Unfallverhütungsvorschriften der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie enthalten[1][2].

### 13. Gesundheitsgefährdung beim Einatmen von festen oder gasförmigen Stoffen; Schutz durch Respiratoren und Gasmasken.

Fein verteilte Stoffe, z. B. der beim Sandstrahlmattieren auftretende Staub, verursachen die als Silicosis bekannte Erkrankung der Lungen[3]), und es müssen deshalb die hierzu erlassenen Unfallverhütungsvorschriften genauestens beachtet werden. Bekanntlich dienen Sandstrahlgebläse in der Galvanotechnik nicht nur zum Entzundern und Entfetten, sondern auch zum Mattieren, und man wird, wenn irgend möglich, sich an Stelle des Quarz- oder Flußsandes des sogenannten Stahlkieses bedienen, der seine scharfen Kanten sehr lange behält und nicht so stark dem Verschleiß unterliegt wie Quarz- oder Flußsand.



Abb. 758.

Man kann sich ferner der Naßstrahlgebläse bedienen oder, wo es sich um die Entzunderung von Eisen- und Stahlteilen handelt, des BULLARD-DUNN-Verfahrens[4]. Ist man jedoch auf das Sandstrahlmattieren angewiesen, so müssen die Arbeiter mit geeigneten Schutzgeräten arbeiten[5].

Für kurzzeitige Arbeiten kann man sich geeigneter Respiratoren, Lungenschützer genannt (Abb. 758), bedienen, wie sie auch als Staubfilter beim Abfüllen bzw. Abwägen von cyanidischen und anderen giftigen Salzen in Gebrauch sind.

Beim Arbeiten an galvanischen Bädern kommt ein Atemschutz im wesentlichen nur in Frage:

a) bei sauren Bädern, wie Verchromungs- und Entnicklungsbädern,
b) bei alkalischen Bädern, wie Entfettungsbädern, warmen, cyanidischen Kupfer-, Messing-, Grauglanz-, Cadmium- und Zinkbädern.

Nach Möglichkeit wird man derartige Bäder, wie bereits erwähnt, mit Absaugerahmen oder anderen Entlüftungseinrichtungen versehen, da die Arbeiter erfahrungsgemäß nur ungern mit Respiratoren oder Gasmasken arbeiten. Trotzdem wird man von derartigen Schutzmitteln fallweise Gebrauch machen müssen, sich aber

---

[1] SV.

[2] Vgl. ferner: „Merkblatt über die Gefahren des Zaponierens bei Anwendung von Tauch-, Spritz- und ähnlichen Verfahren", herausgegeben vom Bayr. Staatsministerium für Landwirtschaft und Arbeit, Mai 1930.

[3] F. R. SYRUP: Handbuch des Arbeiterschutzes (SV.) Band I, S. 486

[4] Siehe S. 292.

[5] F. R. SYRUP: Handbuch des Arbeiterschutzes (SV.) Band III, S. 6

im allgemeinen mit sogenannten Halbmasken begnügen, die wenigstens die Augen freilassen, zu deren Schutz, besonders gegen Säurespritzer, dicht anschließende Schutzbrillen (Abb. 759 und 760) getragen werden.

Als Atemschutzgerät zum Arbeiten an galvanischen Bädern mit starker Gasentwicklung benutzt man zweckmäßig Halbmasken, deren Ausführung Abb. 761 zeigt. Das einschraubbare Mundstück enthält ein Schwammsäckchenfilter, das, je nachdem, ob in sauren oder alkalischen Bädern gearbeitet wird, mit verschiedenartig zusammengesetzten Schutzsalzlösungen getränkt wird. Diese Halbmasken werden auch vorteilhaft zum Zaponieren oder bei Farbspritzarbeiten verwendet, wobei der Filtereinsatz Schutz gegen die organischen Lösungsmittel bietet und in dem vorgesehenen Schwebstoffilter die Farbnebel zurückhält. Ein vor der Einströmöffnung im Filtereinsatz angebrachtes Wattefilter soll die groben Verunreinigungen der Luft von dem eigentlichen Filter fernhalten, um ein frühzeitiges Verstopfen desselben zu verhindern.



Abb. 759.



Abb. 760.



Abb. 761.



Abb. 762.

Näheres über die Gefährdung des menschlichen Organismus durch gewerbliche Lösungsmittel und Farbstoffe ist in den Aufsätzen von O. SCHULZ[1]) enthalten.

Beim Arbeiten bzw. Abfüllen von Benzin, Benzol, Tri- oder Perchloräthylen, sowie beim Gelb- und Glanzbrennen hat sich in der Praxis gezeigt, daß hier eine vollständige Gasschutzmaske nicht erforderlich ist, sondern daß ein einfaches Mundstück-Atmungsgerät genügt, welches schnell angesetzt und wieder abgenommen werden kann. Ein derartig einfaches Gerät zeigt Abb. 762, aus der hervorgeht,

[1]) Farbspritzen und Gasschutz (SV.) S. 3/7, 8/12.

daß ein geeignetes Atemfilter in das Mundstück eingeschraubt ist. Das Mundstück wird in den Mund genommen, die Nase mit einer Nasenklemme verschlossen und dann durch den Mund geatmet. Derartige Filteratemschutzgeräte setzen natürlich das Vorhandensein des zur Atmung erforderlichen Sauerstoffes voraus. Diese Gewähr ist jedoch nicht gegeben, wenn geschlossene Behälter, Tanks, Bottiche oder dergleichen befahren werden müssen, da die schweren Stoffe der organischen Lösungsmittel die atembare Luft aus solchen geschlossenen Behältern verdrängen. In solchen Fällen müssen besondere Atemschutzgeräte verwendet werden, die den Träger unabhängig von der ihn umgebenden Atmosphäre machen.

## 14. Gefahren durch Vergiftung und Gegenmittel.

Die in galvanotechnischen Betrieben benutzten Salze und Bäder sind meistens giftig. Es ist deshalb unbedingt notwendig, sämtliche dort Beschäftigten hierauf immer wieder hinzuweisen und auf die Gefährlichkeit dieser giftigen Stoffe aufmerksam zu machen. Von den benutzten Chemikalien haben bekanntlich die größte Giftwirkung die Cyanalkalien, also Cyankalium, Cyannatrium, Cyandoppelsalz, Cyanbarium und die daraus hergestellten Cyanmetallsalze und cyanidischen Bäder, von denen schon geringe Mengen genügen, um eine tödliche Wirkung hervorzurufen. (Die dos. mort. beträgt für Cyankalium 0,2 g.) Aus diesem Grunde ist es zweckmäßig, in galvanischen Betrieben durch entsprechenden Aushang auf die Giftigkeit des Cyankaliums und der damit versetzten galvanischen Bäder hinzuweisen, wofür nachstehendes „Merkblatt für den Umgang mit Cyankalium in Vergolde- und anderen galvanischen Werkstätten“ als Beispiel dient.

1. Cyankalium ist ein starkes, rasch und oft tödlich wirkendes Gift. Gefährlich ist es besonders,
   a) wenn Cyankalium unmittelbar oder durch die Hände in den Mund gelangt;
   b) wenn Cyankalium auf wunde Hautstellen gelangt;
   c) wenn Cyankalium irgendwie mit Säure oder säurehaltigen Stoffen in Berührung kommt. Die dabei entstehende Blausäure wirkt in geringsten Mengen ($^1/_{20}$ g) tödlich!
2. Bei Verwendung von Cyankalium sind deshalb folgende Vorsichtsmaßregeln nötig:
   a) Das Berühren mit den Händen ist verboten. Cyankalium darf nur mit Zangen oder Schaufeln angefaßt werden.
   b) Essen, Trinken, Rauchen im Arbeitsraum ist verboten.
   c) Vor Verlassen des Arbeitsraumes ist die Arbeitskleidung abzulegen und sind die Hände mit Seife und Bürste gründlich zu reinigen. Waschgelegenheit mit fließendem Wasser ist vorzusehen.
   d) Die Vorratsgefäße für Cyankalium oder Cyankaliumlösung müssen luftdicht verschlossen gehalten sein.
   e) Säure oder säurehaltige Stoffe dürfen im Arbeitsraum nicht vorhanden sein.
   f) Der Arbeitsraum muß einen glatten und dichten Fußboden haben, der täglich zu reinigen ist.
3. Über den Eingang und den Verbrauch des Cyankaliums ist ein Buch zu führen, so daß eine Prüfung des Bestandes möglich ist.
4. Das Betreten der Arbeitsräume durch Unbefugte ist verboten. Ein entsprechendes Schild ist an den Eingangstüren anzubringen.
5. Mit der Arbeit sind nur über 21 Jahre alte, gesunde und zuverlässige Arbeiter zu betrauen, die auf die Giftigkeit des Cyankaliums hinzuweisen sind und denen dieses Merkblatt auszuhändigen ist. Das Merkblatt muß außerdem im Arbeitsraum und im Giftschrank aushängen.
6. Das Ansetzen der sogenannten Cyankalium-Stamm-Lösung, bei deren Herstellung sich das höchst giftige Dicyangas bildet, hat unter einem mit Abzug ins Freie versehenen ge-

schlossenen Glasverschlag (sog. Digestorium) zu geschehen. Zur Verbesserung der Absaugung empfiehlt es sich, im Abzugsrohr eine Gasflamme als Lockflamme anzubringen.

Die Giftigkeit der Cyanide ist bedingt durch die bei ihrer Zersetzung auftretende Blausäure, die das gesamte Nervensystem, vor allem das Atemzentrum, stark angreift und außerdem das Ferment lähmt, das die Sauerstoffübertragung (innere Atmung) ermöglicht. Die Blausäure wird im Magen aus den aufgenommenen Cyaniden gebildet und entwickelt sich stets beim Zusammentreten von Säure mit den löslichen Cyaniden. Man wird deshalb auch in galvanischen Betrieben stets darauf achten müssen, daß Cyanide und Säuren nicht aufeinander wirken können, ebenso wie auch saure und cyanidische Abwässer nicht zusammengebracht werden dürfen, damit nicht die äußerst giftige Blausäure entstehen kann.

Da, wie bereits erwähnt, die Blausäure die innere Atmung lähmt, wird man bei einer Blausäurevergiftung, neben einer Überführung der vom Magen aufgenommenen Cyanide in unlösliche, komplexe Eisencyanverbindungen durch Reichen sehr verdünnter essigsaurer Eisenoxydlösung, für künstliche Atmung sorgen und diese Atmung noch unterstützen durch Injektion von Lobelin „Ingelheim"[1]), die vom Arzt intramuskulär, oder subkutan von Laienhand (für letztere Zwecke vom Reichsgesundheitsamt freigegeben) erfolgt.

Nach amerikanischen Berichten[2]) werden in den Hospitälern von San Franzisko intravenöse Einspritzungen von 1proz. Methylenblaulösung (50–200 cm³) angewandt, oder von 1proz. Natriumnitritlösung (50 cm³) und darauf von 10proz. Natriumthiosulfatlösung (20 cm³). Die Einführung durch den Mund von einer Mischung der letzteren zwei Stoffe (0,5 g Natriumnitrit und 2 g Natriumthiosulfat in einer Dosis) soll, wenn unmittelbar nach der Vergiftung erfolgt, helfen, das Leben bis zur Ankunft des Arztes zu erhalten.

Nach Versuchen von K. K. Chen, G. H. A. Clowes und Ch. L. Rose, Indianapolis, erweist sich Amylnitrit doppelt so wirksam als Methylenblau, wobei der Antidot-Effekt auf der Bildung von Cyanmethämoglobin beruht[3]).

An Stelle der essigsauren Eisenoxydlösung empfehlen C. J. Martin und R. A. O'Brien eine Mischung von Ferrosulfat, Magnesia und Pottasche[4]).

Wegen der hohen Giftgefahr unterliegen die Cyanalkalien besonderen Vorschriften hinsichtlich Lagerung und Aufbewahrung. So müssen die Vorräte und Aufbewahrungsgefäße mit einer auf die Giftigkeit hinweisenden Aufschrift versehen und luftdicht abgeschlossen sein. Außerdem sind sie unter sicherem Verschluß aufzubewahren und dürfen an unbekannte Empfänger nur gegen den sogenannten „Giftschein" (polizeilichen Erlaubnisschein) abgegeben werden[5]).

Neben Cyanalkalien und Blausäure zeichnen sich durch starke Giftwirkungen noch folgende in der Galvanotechnik benutzte Chemikalien aus:

Arsenik (Grauglanzoxyd- und Altdeutschoxydbad),

Quecksilberpräparate (Quickbeize, Amalgamiersalz, Cyanquecksilberkalium, quecksilberhaltige Erregersalze für Zinkbäder),

die meisten Metallsalze, z. B. Grünspan, Bleizucker (Bleibäder) usw.,

auch die bekannten Säuren und Ätzalkalien (Schwefelsäure, Vitriolöl, Salpetersäure, Salzsäure, Ätzkali, Ätznatron, Ammoniak (Salmiakgeist)

---

[1]) Hersteller: C. H. Boehringer Sohn A.-G., Nieder-Ingelheim a. Rh.

[2]) U: J. Wash. Acad. Sci. 24 (1934) S. 369/85; nach Chemiker-Ztg. 59 (1935) S. 218.

[3]) Chemiker-Ztg. 57 (1933) S. 787.

[4]) Chemiker-Ztg. 55 (1931) S. 503.

[5]) Merkblatt für den Umgang mit Cyanalkalien, Reichsarb.-Bl. 8 (1928) Tl. I, S. 279; Lasch-Engwicht: Gifthandel (SV.).

oder diese Stoffe enthaltende Beizen, Brennen, Entfettungs- und Färbebäder).

In allen Vergiftungsfällen heißt es rasch handeln und die erforderlichen Gegenmittel so rasch als möglich verabreichen.

Bei innerlicher Vergiftung soll bis zum Eintreffen des sofort hinzuzuziehenden Arztes Erbrechen durch Kitzeln im Halse mit einem Federkiel, Trinken von Seifenlösung oder dergleichen, herbeigeführt werden. Auch das Trinken von viel Wasser führt zu einer Verdünnung des Giftes und zu seiner Abschwächung.




Abb. 763.

In jedem Betrieb soll mindestens ein geeignetes Gefolgschaftsmitglied mit der ersten Hilfeleistung bei solchen Unfällen vertraut sein, das auch mit den in dem Apothekenschrank vorhandenen Arzneien und Verbandmaterial Bescheid weiß.

Einen solchen für galvanotechnische Werkstätten geeigneten Apothekenschrank zeigt Abbildung 763[1]). Der Apothekenschrank enthält neben Verbandstoffen alle für die erste Hilfe benötigten Arzneien und Hilfsmittel.

Auf der Schrankinnenseite ist die „Anleitung für Unfall-Apotheken in galvanischen Betrieben“ angebracht, die wie folgt lautet:

| Unfälle: | Abhilfe: |
| --- | --- |
| Vergiftungen im allgemeinen: | In allen Vergiftungsfällen heißt es rasch handeln, so rasch wie möglich Gegenmittel nehmen, gleichzeitig häufiges Erbrechen durch Kitzeln im Hals herbeiführen, viel Wasser trinken, sehr kalte Waschungen, Frottierungen, überhaupt alles aufbieten, bis ein Arzt herbeigerufen ist. |
| Vergiftungen mit Cyankalium, Blausäure und anderen Cyanverbindungen: | Wenn in konzentrierten Mengen in den Magen gelangt, ist kaum Hoffnung vorhanden, das Leben zu retten. Die tödliche Wirkung dieser Giftstoffe ist so rasch, daß selten Zeit bleibt, um Gegenmittel anzuwenden. Man soll aber nie verzweifeln und sein Möglichstes versuchen. Sofort eine recht verdünnte Lösung von essigsaurem Eisenoxyd (1:1000), die aber vor Gebrauch stets frisch zu bereiten ist, da sie sich bei längerem Stehen zersetzt, trinken, gleichzeitig recht kalte Waschungen und reichliches Begießen auf Kopf und Rückgrat, vorsichtiges Einatmen von Chlorgas (wird bereitet, indem man Chlorkalk mit Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure befeuchtet) vornehmen. |
| | Ist ein Arzt zugegen, so ist am besten künstliche Atmung unter gleichzeitiger Sauerstoffinhalation und Einspritzungen von Lobelin 0,01 in den Muskel zur Anregung des Atemzentrums herbeizuführen. |

[1]) Lieferant: Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig.

| Unfälle: | Abhilfe: |
|---|---|
| Arsenik-Vergiftungen: | Zunächst durch häufiges Erbrechen soviel als möglich den Magen entleeren, gleichzeitig viel Milch trinken. Das beste Mittel gegen Arsenik ist gebrannte Magnesia mit 20 Teilen Wasser angerührt. |
| Vergiftungen mit Quecksilber-Präparaten: | Man reicht Eiweiß mit viel Wasser, etwa alle 2 Minuten ein Eiweiß; während der Genesung Fleischbrühe, Milch und schleimige Getränke. |
| Kupfersalz-Vergiftungen (z. B. Grünspan usw.): | Entleeren des Magens durch Erbrechen, reichliches Trinken von warmem abgequirltem Eiweißwasser und Einnehmen von gebrannter Magnesia. |
| Bleisalz-Vergiftungen: | Magenentleeren durch Erbrechen, gleichzeitiges Trinken von Milch, Eiweißwasser, Bittersalz- oder Kochsalz-Auflösung. |
| Vergiftungen mit Ätzalkalien (Ätznatron, Ätzkali, Pottasche, Laugen, Ammoniak): | Reichliches Trinken sehr verdünnter Salzsäure (in das Wasser nur so viel Säure gießen, daß es säuerlich wie eine Limonade schmeckt). Wenn die Schmerzen nachlassen, einen Löffel Speiseöl reichen. |
| Einatmen von Säuredämpfen, die mehr oder weniger in jeder galvanischen Anstalt, je nach Bauart und Ventilation der Räumlichkeiten, vorhanden sind. Besonders der Gelbbrenner wird unter Salpetersäuredämpfen zu leiden haben: | Fleißiges Trinken kohlensäurehaltiger Wasser (Selters, Sodawasser usw.).<br>Hier und da eine Messerspitze doppeltkohlensaures Natron genommen, wird Zähne und Appetit erhalten. |
| Unfälle durch Einatmen schädlicher Säuredämpfe (Chlor, schweflige Säure, braune Untersalpetersäuredämpfe): | Viel reine Luft, gleichzeitig vorsichtiges Einatmen von Ammoniak, reichliches Trinken warmer Milch, Frottierungen, warmes Fußbad, Eibisch- oder Süßholzwurzeln im Munde halten oder kauen. Wer braune Untersalpetersäuredämpfe eingeatmet hat, soll unbedingt bei den geringsten Atembeschwerden zum Arzt gehen. |
| Aufgesprungene Hände, mitunter auch sehr schmerzhafte Ausschläge durch das Hantieren in Cyankalium, Ätzkali und ähnlichen Lösungen oder mit Polierkalk (Wiener Kalk): | Hände fleißig mit Galvaniseurseife waschen und danach mit Galvaniseursalbe einreiben. Trocknen mit besonderem Handtuch, da Ausschläge leicht auf andere Körperteile oder Personen übertragbar sind.<br>Personen, die gegen Kalk besonders empfindlich sind, sollen sich beim Arbeiten der Gummihandschuhe bedienen. |
| Innere Verletzungen durch ätzende Säuren (Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure usw.): | Unschädlichmachen mit Magnesia, gleichzeitig viel Wasser trinken (Seifenwasser ist noch besser). |
| Äußere Ätzverwundungen mit Salpeter- oder Schwefelsäure oder Brandwunden: | Sofortige Waschungen mit viel kaltem Wasser, in das man ohne Sparsamkeit kohlensaure Magnesia geworfen hat. Die Wunden sind reichlich und möglichst oft mit Liniment gegen Verbrennung zu bestreichen, evtl. auch mit Liniment getränkte Watte auflegen, wodurch bald Linderung und Heilung |

| Unfälle: | Abhilfe: |
| --- | --- |
| | erfolgen wird. Dieses Liniment ist auch bei allen Verbrennungen durch Feuer oder kochende Flüssigkeiten ein schmerzstillendes Heilmittel. |
| Plötzlicher Schreck; Nervenschock usw.: | Als Beruhigungsmittel 5–10 Tropfen Baldrian auf Zucker oder in Wasser geben. |
| Augenentzündungen, Bindehautentzündungen usw.: | Mit einer Lösung (1–5 : 1000) von Zinkvitriol in Wasser die Augen spülen (äußerlich anzuwenden). |
| Spritzer von Säure, Lauge, Badflüssigkeit usw. in die Augen: | Gründliches Spülen der Augen mit reinem Wasser, am besten mit Augenspülglas. |

Diese Anleitung ist von maßgebender ärztlicher Seite geprüft, und die in dieser Unfall-Apotheke enthaltenen Heil- und Vorbeugungsmittel sind als zweckmäßig und richtig anerkannt worden.

Vorsicht ist das beste Schutzmittel gegen alle Unfälle. Man wird Pfeifen, Zigarren oder Zigaretten, Frühstücksbrote, Trinkgläser usw. in ehrerbietiger Entfernung von den meist giftigen Lösungen halten. Man wird nicht eine Trinkflasche zum Filtrieren, oder etwa das Bierglas zum Ausschöpfen von Flüssigkeiten verwenden. Ebensowenig wird man ein giftiges Bad mittels Hebers abziehen und den Heber mit dem Munde ansaugen.

### 15. Ursachen und Bekämpfung der beim Arbeiten an galvanischen Bädern entstehenden Erkrankungen der Haut und der Atmungsorgane (Nickelkrätze, Entzündung der Nasenschleimhäute und Chromgeschwüre).

Die in galvanischen Betrieben beschäftigten Personen leiden häufig an Hautekzemen, die unter dem Namen „Nickelkrätze" bekannt sind und seit Jahren die Aufmerksamkeit der Ärzte auf sich gezogen haben.

N. Wedroff berichtet hierüber in einem Aufsatz „Über Ekzeme beim Vernickeln"[1]) und bestätigt, daß die Nickelsalze ein Hauptfaktor für das Auftreten dieser Hautkrankheiten sind, die nicht zu verwechseln sind mit Hautkrankheiten, die von den reinigenden und fettlösenden Substanzen abhängig sind. Er bestätigt auch, daß Massenerkrankungen bei unhygienischen Arbeitsbedingungen auftreten, und untersuchte ferner die bekannte Überempfindlichkeit gegenüber Nickel, die sich bei den meisten Menschen unter bestimmten Arbeitsbedingungen entwickeln kann. Es ist aber nicht zutreffend, daß bei derartigen Hauterkrankungen lediglich die Veranlagung eine Rolle spielt, wenn auch zugegebenermaßen Arbeiterinnen mit hellblonden Haaren anfälliger sind als solche mit dunklen Haaren.

Zur Ekzembildung genügte bei ihnen schon das Herausnehmen der frisch vernickelten Teile aus dem Trog mit Sägespänen, mit denen die Metallgegenstände abgerieben waren. Ein Mädchen, das wöchentlich ungefähr nur einmal im Laufe der fünfmonatigen Beschäftigungszeit in das Nickelbad selbst gefaßt hatte, um dort von den Aufhängeleisten herabgefallene Gegenstände herauszunehmen, litt stark unter dem Ausschlag, der sich von den Händen über die Arme bis nach dem Hals, der Brust und den Beinen fortgepflanzt hatte.

Man unterscheidet zwischen angeborener und erworbener Überempfindlichkeit. Personen mit angeborener Überempfindlichkeit sollen grundsätzlich nicht in gal-

---

[1]) Arch. Gewerbepath. 6 (1935) S. 179/96.

vanischen Betrieben beschäftigt werden. Bei allen anderen dort tätigen Leuten besteht bei sorgfältiger Hautpflege keine Gefahr. Es ist aber erforderlich, zum Reinigen der Hände und der Oberarme die Galvaniseurseife zu benutzen und die Haut nach Arbeitsschluß gründlich mit Galvaniseursalbe einzureiben[1]). Vorhandene kleine Wunden sind durch wasserdichte Verbände zu schützen, da sie vielfach der Ausgangspunkt für solche Hauterkrankungen sind, die hauptsächlich dadurch entstehen, daß durch das Hantieren mit bei galvanischen Arbeiten üblichen Entfettungsmitteln der Haut das Fett entzogen und diese dadurch spröde und rissig wird. Dringen in die feinen Spalten Chemikalien ein, so bilden sich leicht Hautekzeme, die auch übertragbar sind. Es dürfen deshalb auch zum Trocknen nicht gemeinsame Handtücher benutzt werden, da sonst leicht Ansteckungsgefahr besteht.

Als gutes Vorbeugungsmittel der in galvanischen Betrieben auftretenden Hauterkrankungen hat sich neben dem bereits genannten Mittel noch Taktocut J 62 bewährt, dessen Wirkung auf einer Lebendgerbung der Haut beruht[2]), ein Mittel, das schon bei vorhandenen Hautkrankheiten in Form heißer Bäder oder Umschläge benutzt wird. Gegen berufliche Hautschäden werden die gefährdeten Hautstellen, die sich meist durch Jucken, Brennen und dergleichen ankündigen, dadurch geschützt, daß man 6–10 Tropfen auf der gewaschenen, noch nassen Haut gründlich verreibt, abspült und trocknet.

Besonders aggressiv auf die Haut wirkt das Chrombad, sowie dessen Spülwässer und Chrombadnebel, die besonders auf die Atmungsorgane, Nasenschleimhäute usw. einwirken[3]). In schweren Fällen wird die Nasenscheidewand durchlöchert, oder es bilden sich schwer heilende Chromgeschwüre. Gegen die Schädigung der Nasenschleimhäute ist der Gebrauch von Tampons, die mit Chromonbalsam eingerieben werden, zu empfehlen.

Als Vorbeugungsmittel gegen Hauterkrankung ist sorgfältige Hautbehandlung, wie vorher beschrieben, erforderlich, wobei man sich zum Einreiben in die Haut der Chromonsalbe in Verbindung mit Chromonseifenpulver zum Waschen bedient. Tiefergehende Chromgeschwüre sind mit Chromonbalsam zu behandeln und die Wunden während des Arbeitens durch wasserdichte Verbände (Hansaplast oder dergleichen) zu schützen. Auch hier ist als Vorbeugungsmittel Taktocut, und zwar die Taktocutemulsion EL 67, zu empfehlen[4]).

Auf die Notwendigkeit sorgfältiger Entlüftung von Verchromungsanlagen wurde bereits in dem Kapitel „Verchromung“ hingewiesen. Im übrigen sollen Verchromer eine besondere Schutzkleidung tragen. Auf den Schutz des Fußrückens muß besonders geachtet werden, da diese Stellen gegenüber Abtropfen der Badflüssigkeit sehr empfindlich sind. Das Trinken von Milch ist sowohl für Galvaniseure wie für Verchromer zweckmäßig, da Milch infolge ihrer Alkalität eine Neutralisierung der eventuell aufgenommenen sauren Bestandteile bewirkt.

### 16. Verletzungen und Hauterkrankungen bei der Leichtmetallverarbeitung.

Die zunehmende Verwendung von Leichtmetallen in der Metallwarenindustrie und die Notwendigkeit der Anbringung eines Oberflächenschutzes durch Galvanisieren oder anodisches Oxydieren gibt Anlaß, auf die hierbei auftretenden Hauterkrankungen hinzuweisen, die meist auf einer Fremdkörperwirkung infolge Ver-

---

[1]) Nordd. Metallberufsgenossenschaft: Merkblatt zur Verhütung von Hauterkrankungen in Galvanischen Anstalten.

[2]) R. Jäger: Zbl. Gewerbehygiene 23 (1936) S. 11; Arch. Gewerbepath. 7 (1936) S. 85/94.

[3]) Gerbis: Zbl. Gewerbehygiene (1924) S. 10/1.

[4]) Theissen: Anz. Maschinenw. 60 (1938) Nr. 77, S. 39/45.

unreinigung der Wunde durch feinste Metallsplitter beruhen. Zur Behandlung derartiger Fremdkörpererkrankungen wird ein Auf- bzw. Einträufeln von Rivanollösung 1:1000 mit Zusatz von 3proz. Wasserstoffsuperoxydlösung empfohlen. Für die Behandlung der in der Umgebung der Hautwunden entstehenden ekzemartigen Hautentzündungen wird ein Salbenverband empfohlen, wofür sich eine Salbe nachstehender Zusammensetzung bewährt hat[1]):

| | | |
|---|---|---|
| Rp. | Liquor alumin. aceto-tartarici . . | 5,0 |
| | Balsam. Peruviani . . . . . . . | 10,0 |
| | Lanolini . . . . . . . . . . . | 10,0 |
| | Pasta zinci salicyl. . . . . . . . | ad 100,0 |

## 4. Die Chemikalien der Galvanotechnik.

Es ist heute nicht mehr damit getan, an dieser Stelle die gebräuchlichsten 30 oder 50 Salze aufzuzählen, vielmehr ließe sich mit Vorteil hier ein vollständiges Lehrbuch der Chemie einschalten. Die Forschung der letzten Jahre hat sich auf das Gebiet des bisher Ungewöhnlichen begeben. Man hat — mit mehr oder weniger Erfolg — versucht, die eingebürgerten Bäder durch solche aus anderen Grundstoffen zu ersetzen, und sich dabei der gesamten anorganischen Chemie bedient, ebenso wie die organische Chemie eine Unzahl von Verbindungen als glanzbildende Mittel zur Verfügung stellen muß.

Es kann nicht die Aufgabe dieses Kapitels sein, eine lückenlose Aufzählung und Besprechung der sämtlichen anorganischen und organischen Stoffe zu geben. Trotzdem ist versucht worden, alle im Text erwähnten Metallsalze, gleich ob organischer oder anorganischer Natur, zu erfassen, um den Leser über Aufbau und wichtigste Eigenschaften zu unterrichten, sowie eine Berechnungsgrundlage (Molekulargewicht, Metallprozentgehalt) in die Hand zu geben. Bei weitergehendem Interesse muß auf die entsprechenden Bände des GMELIN[2]) oder anderer anorganischer Handbücher[3]) verwiesen werden.

Die Reichhaltigkeit der organischen Chemie machte eine größere Einschränkung notwendig, besonders da es nicht möglich gewesen wäre, den Aufbau der teilweise recht komplizierten Glanzbildner in dieser Kürze verständlich zu erläutern. Es wurden deshalb nur einige wenige bekannte organische Stoffe in die Tabelle aufgenommen. Zum Nachschlagen über die nicht genannten Stoffe wird der BEILSTEIN[4]) empfohlen.

Die Tabelle enthält die Verbindungen nach folgendem Schema eingeteilt:

I. Salze.
II. a) Säuren, anorganische.
  b) „ , organische.
III. a) Verschiedene Verbindungen, anorganische.
  b) „ „ , organische.

Die Salze wurden geordnet nach dem für galvanotechnische Zwecke wichtigen Metall, um einen Überblick über die zur Verfügung stehenden oder in Gebrauch befind-

[1]) Berufsgenossenschaft der Feinmechanik und Elektrotechnik: Merkblatt Nr. 60 „Erste Hilfe bei Verletzungen und Hauterkrankungen bei der Leichtmetallverarbeitung".
[2]) SV.
[3]) Z. B. ABEGG-AUERBACH-KOPPEL (SV.).
[4]) SV.

lichen Salze eines bestimmten Metalles zu erleichtern. In diesem Sinne sind die Alkalidoppelsalze von Metallen oder die Alkalisalze, deren Anion ein wichtiges Metall enthält, stets bei diesem Metall, nicht beim Alkalimetall aufgeführt, also Eisenammonsulfat bei Eisen, Kaliumferrocyanid bei Eisen, Natriumstannat bei Zinn usw. Da sämtliche Bezeichnungen, aus denen die Zugehörigkeit zu einem bestimmten Metall nicht klar ersichtlich ist, vor allem die Trivialnamen, im Sachregister aufgeführt sind, ist das Auffinden einer beliebigen Verbindung dort leicht möglich.

Bei Besprechung der einzelnen Metalle im Text ist mehrfach auf die Reinheit der Chemikalien hingewiesen worden. Es wird damit ein Punkt berührt, der bisher viel zu wenig Beachtung gefunden hat. Erst in den letzten Jahren ist die Erkenntnis gereift, daß die Reinheit der verwendeten Salze unter Umständen für den Ausfall der Galvanisierung entscheidend sein kann. Das Musterbeispiel hierfür ist die Glanzverzinkung. Während im Nickelbade die störenden Verunreinigungen schon eine gewisse Höhe erreicht haben müssen, um die Güte der Vernicklung ernstlich zu gefährden, genügen im Glanzzinkbade kleinste Mengen der störenden Fremdmetalle, um die Abscheidung glänzender Niederschläge überhaupt zu verhindern. Wenn nun auch die Möglichkeit besteht, daß das Bad durch ungeeignete Behandlung verdorben wird, so deutet doch die Vorschrift der sofortigen Badreinigung bei Ansatz darauf hin, daß die schädlichen Verunreinigungen bereits in den Ausgangssalzen enthalten sind.

Hier aber muß energisch Wandel geschaffen werden. Es ist wichtig, daß die verwendeten Salze von der chemischen Fabrik „galvanotechnisch rein" angeliefert werden. Bis dahin ist jedoch noch ein weiter Weg. Andere Staaten sind uns auf diesem Gebiete voraus. In England und in USA. bestehen bereits Normen für die Qualität des Nickelsalzes und anderer Salze für die Verwendung in galvanischen Bädern, die die Höchstgrenze der Verunreinigungen festlegen und damit die Garantie geben, daß die nach der Norm gelieferten Salze zu Störungen keinen Anlaß geben. Es ist zu wünschen, daß auch bei uns Gütevorschriften gleicher Art aufgestellt werden, um zu verhindern, daß dem unerfahrenen Käufer Salze aufgeschwatzt werden, die alles andere sind, nur nicht rein. So ist z. B. die Verwendung eines von irgendwoher aufgearbeiteten Kupfervitriols für saure Kupferbäder nicht statthaft, da dieses Salz meistens Eisen enthält. Eine größere Menge Eisen im Kupferbad beeinträchtigt aber den Ausfall des Niederschlages erheblich.

Die Aufstellung der Chemikalien umfaßt 8 Spalten, deren Bedeutung kurz erklärt werden soll.

Spalte 1: Die laufende Nummer dient zum Erleichtern des Auffindens, sie ist im Sachregister vor der Seitenzahl in Klammern und Kursivdruck vermerkt.

Spalte 2: Die chemische Bezeichnung entspricht der modernen Nomenklatur. Bei mehrwertigen Metallen ist die Wertigkeit hinter dem Metall in Klammern angegeben: z. B. Kupfer-(1)-chlorid ist das Chlorid des einwertigen Kupfers, früher Cuprochlorid oder Kupferchlorür genannt. Durch diese Art der Kennzeichnung einer Verbindung wird die Mühe des Auseinanderhaltens von -i- und -o-salzen und dergleichen vermieden. Auch die Bezeichnung des Säurerestes weicht — allerdings schon seit langen Jahren — von der früher üblichen ab. Trotzdem findet man im Kleinhandel noch viel die alten Bezeichnungen. Sulfat und Sulfit bzw. Bisulfit sind leichter zu unterscheiden als die unter-, über- oder doppelt-schwefel- oder schwefligsauren Salze. Es ist zu wünschen, daß der Gebrauch moderner chemischer Bezeichnungen sich auch im Verbraucherkreise einbürgert.

Spalte 3: Hier sind die noch gebräuchlichen alten Bezeichnungen sowie die sogenannten Trivialnamen aufgeführt (z. B. Bittersalz für Magnesiumsulfat), unter denen die Salze z. T. noch gehandelt werden.

Spalte 4 enthält die lateinische Bezeichnung, die im Drogen- und Chemikalienhandel auch noch viel zu finden ist.

Spalte 5 gibt die chemische Zusammensetzung als Formel an. Hierzu wird auf die Tabelle der Atomgewichte[1]) verwiesen, sowie auf die chemischen Grundlagen im Teil I des Buches.

Spalte 6 enthält die Molekulargewichte der Verbindungen, errechnet nach der angegebenen Formel auf Grund der Atomgewichte 1940[1]).

Spalte 7: Die wichtigsten Eigenschaften, wie Farbe des reinen Salzes und Löslichkeit, sind hier zusammengestellt. Die Löslichkeit ist angegeben in %, d. h. 100 g Lösung enthalten x g des betreffenden Stoffes, wie er in der Formel gekennzeichnet ist, also je nachdem mit oder ohne Kristallwasser.

Beispiel: L 20° :11,5 bedeutet: Bei 20° enthalten 100 g der gesättigten wäßrigen Lösung 11,5 g des Salzes.

Al. 17° :3,7 bedeutet: Alkohol löst bei 17° 3,7 g zu 100 g Lösung.

Spalte 8: Der Prozentgehalt meist des Metalls, in einigen Fällen auch der anderer Bestandteile, soll Berechnungen für den Metallverbrauch oder die Regenerierung des Bades erleichtern.

---

[1]) Tab. 6 im folgenden Tabellenteil.

## Abkürzungen in dieser Tabelle.

### Löslichkeitsbezeichnungen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| nl | = nicht löslich | l | = löslich |
| swl | = sehr wenig löslich | sl | = sehr löslich |
| wl | = wenig löslich | ∞ | = unendlich löslich, d. h. in jedem Verhältnis mischbar (bei Flüssigkeiten) |

### Lösungsmittel:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Acet. | = Aceton | HF | = Flußsäure | $Na_2S_2O_3$-Lsg. | = Natriumthiosulfatlösung |
| Ae. | = Äther | $HNO_3$ | = Salpetersäure | $NH_3$ | = Ammoniak |
| Al. | = Alkohol | $H_2SO_4$ | = Schwefelsäure | $NH_4$-Lsg. | = Ammonsalzlösung |
| k. Al. | = kalter Alkohol | KCN-Lsg. | = Cyankaliumlösung | $NH_4HS$ | = Schwefelammon |
| h. Al. | = heißer Alkohol | KCNS-Lsg. | = Rhodankaliumlösung | SS. | = Säuren |
| Ae.-Al. | = Äther-Alkohol-Gemisch | KJ-Lsg. | = Jodkaliumlösung | W. | = Wasser |
| Alk. | = Alkalien | KOH | = Kalilauge | k. W. | = kaltes Wasser |
| Bzl. | = Benzol | Methylal. | = Methylalkohol | h. W. | = heißes Wasser |
| CNS-Lsg. | = Rhodanidlösung | NaOH | = Natronlauge | Weins. | = Weinsäure |
| Glyc. | = Glycerin | | | | |
| HCl | = Salzsäure | | | | |

### Sonstige Abkürzungen:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| a. | = an | g. | = gelb | Pv. | = Pulver |
| alk. | = alkalisch | gasf. | = gasförmig | r. | = rot |
| b. | = bei | gelbl. | = gelblich | rhomb. | = rhombisch |
| bl. | = blau | glzd. | = glänzend | tlw. | = teilweise |
| br. | = braun | grünl. | = grünlich | v. | = von |
| $Cl_2$-Entw. | = Chlorentwicklung | hygroskop. | = hygroskopisch (Wasser anziehend) | verd. | = verdünnt |
| $CO_2$ | = Kohlendioxyd (Kohlensäure) | konz. | = konzentriert | viol. | = violett |
| dkl. | = dunkel | Kp. | = Siedepunkt | w. | = weiß |
| etw. | = etwas | Krist. | = Kristall | wechs. | = wechselnd |
| fbl. | = farblos | Lsg. | = Lösung | wfrei. | = wasserfrei |
| fl. | = flüssig | mind. | = mindestens | wirks. | = wirksam |
| Fl. | = Flüssigkeit | o. | = oder | wß. | = wäßrig |
| | | | | Zus. | = Zusammensetzung |

**Salze**

| Lfd. Nr. | Chemische Bezeichnung | Andere deutsche Bezeichnungen | Lateinischer Name | Chemische Formel | Molekulargewicht | Eigenschaften und Löslichkeit | %-Gehalt |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | **Aluminium**chlorid | Chloraluminium | aluminium chloratum | $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ | 241,44 | fbl., zerfließlich; L 20°: 56,8 | 11,17 Al |
| 2 | Aluminiumfluorid | | aluminium fluoratum | $AlF_3$ | 83,97 | fbl.; wl: W., SS., Alk. | 32,1 Al |
| 3 | Aluminiumoxyd | Tonerde | aluminium oxydatum | $Al_2O_3$ | 101,94 | weiß; nl: W., SS. | 26,46 Al |
| 4 | Aluminiumpyrophosphat | | aluminium pyrophosphoricum | $Al_4(P_2O_7)_3 \cdot 10H_2O$ | 807,40 | weiß; l: Alk., Mineral-SS.; nl: Essigsäure | 13,1 Al |
| 5 | Aluminiumsulfat | Schwefelsaure Tonerde | aluminium sulfuricum | $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ | 666,41 | fbl.; L 20°: 51,8 | 8,1 Al |
| 6 | Aluminiumammoniumsulfat | Ammoniakalaun | alumen ammoniacale | $Al(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ | 453,3 | fbl.; L 20°: 11,5; 100°: 79,4 | 5,95 Al |
| 7 | Aluminiumkaliumsulfat | Alaun, Kalialaun | alumen kalium | $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ | 474,38 | fbl., Lsg. schwach sauer; L 20°: 10,5; 80°: 94,5 | 5,69 Al |
| 8 | Natriumaluminat | | | $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2{,}5H_2O$ | 208,97 | gummiartige, schlecht kristallisierende Masse b. Eindampfen einer Lsg. v. Al in NaOH; l: W. | 25,8 Al |
| 9 | **Ammonium**acetat | Essigsaures Ammon | ammonium aceticum | $C_2H_3O_2NH_4 \cdot C_2H_4O_2$[1] | 137,13 | weiß, zerfließlich; sl: W.; l: Al. | — |
| 10 | Ammoniumbromid | Bromammon | ammonium bromatum | $NH_4Br$ | 97,96 | fbl., färbt sich an der Luft allmählich gelb (durch Bromausscheidung); L 15°: 41,1; 100°: 56,1 | — |
| 11 | Ammoniumcarbonat | Kohlensaures Ammon, Hirschhornsalz[2] | ammonium carbonicum | $(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$ | 114,1 | fbl., zersetzt sich an der Luft; L 15°: 58; nl: Al. | — |
| 12 | Ammoniumbicarbonat | Doppeltkohlensaures Ammon | ammonium bicarbonicum | $NH_4HCO_3$ | 79,06 | fbl.; L 15°: 15,7; 60°: 30; nl: Al. | — |

[1]) Das neutrale Salz verliert an der Luft $NH_3$ und geht in dieses saure Salz über.
[2]) Dies enthält neben Ammoniumcarbonat (nach anderer Quelle Ammoniumbicarbonat) etwas carbaminsaures Ammonium.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 13 | Ammoniumchlorid | Chlorammon, Salmiak(salz) | ammonium chloratum oder hydrochloricum oder muriaticum | $NH_4Cl$ | 53,50 | fbl., luftbeständig; L 20°: 27,1; 100°: 43,5; Al. 17°: 0,7 | — |
| 14 | Ammoniumcitrat | Citronensaures Ammonium | ammonium citricum | $C_6H_5O_7(NH_4)_3 \cdot H_2O$ | 261,24 | weiß, zersetzt sich in W. | — |
| 15 | Ammoniumfluorid | Fluorammon | ammonium fluoratum | $NH_4F$ | 37,04 | fbl., zerfließlich; sl: W.; wl: Al. | — |
| 16 | Ammoniumbifluorid | Mattsalz | ammonium bifluoratum | $NH_4HF_2$ | 57,05 | fbl.; l: k. W.; sl: h. W. | — |
| 17 | Ammoniumhydroxyd | Ammoniak, Salmiakgeist | liquor ammonii caustici | $NH_4OH$ | 35,048 | fbl.[1]) | — |
| 18 | Ammoniumhydrosulfid | Schwefelammon[2]), Ammonsulfhydrat | ammonium sulfuratum | $NH_4HS$ | 51,11 | fbl.; l: W., Al. | — |
| 19 | Ammoniumlactat | Milchsaures Ammonium | ammonium lacticum | $NH_4C_3H_5O_3$ | 107,11 | meist fl., klare, fbl. od. schwach gelbl. 85 proz. syrupdicke Lsg., $\varrho = 1{,}19$–$1{,}21$; l: W., Alk. | — |
| 20 | Ammoniumnitrat | Ammonsalpeter, salpetersaures Ammoniak | ammonium nitricum | $NH_4NO_3$ | 80,05 | fbl., hygroskop.; L 20°: 63,9; Al. 20°: 3,7 | — |
| 21 | Ammoniumoxalat | Oxalsaures Ammon | ammonium oxalicum | $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ | 142,12 | fbl., luftbeständig; k. W.: 5,8 | — |
| 22 | Ammoniumphosphat, sekundär | Phosphorsaures Ammon, Diammonphosphat | ammonium phosphoricum | $(NH_4)_2HPO_4$ | 132,07 | fbl., verwittert, Lsg. neutral; L 10°: 38,6 | — |
| 23 | Ammoniumrhodanid | Ammonsulfocyanid Rhodanammon | ammonium rhodanatum od. sulfocyanatum | $NH_4CNS$ | 76,12 | fbl., verwittert leicht; L 20°: 62; l: Al., Pyridin | — |
| 24 | Ammoniumsulfat | Schwefelsaures Ammon | ammonium sulfuricum | $(NH_4)_2SO_4$ | 132,14 | fbl., schwach hygroskop., Lsg. neutral; L 20°: 43,0; wl: Al. | — |
| 25 | Ammoniumpersulfat | Überschwefelsaures Ammon | ammonium persulfuricum | $(NH_4)_2S_2O_8$ | 228,2 | fbl.; L 0°: 36,7 | — |

[1]) Konzentration und %-Gehalt s. Tab. 12 im folgenden Tabellenteil.
[2]) Die handelsübliche gelbe Schwefelammonlösung enthält einen Überschuß an Schwefel = Polysulfide.

| Lfd. Nr. | Chemische Bezeichnung | Andere deutsche Bezeichnungen | Lateinischer Name | Chemische Formel | Molekulargewicht | Eigenschaften und Löslichkeit | %-Gehalt |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 26 | Ammoniumsulfit | Schwefligsaures Ammon | ammonium sulfurosum | $(NH_4)_2SO_3$ | 134,16 | fbl.; L 20°: 43,6 | — |
| 27 | **Antimon**-(3)-chlorid | Chlorantimon, Spießglanzbutter, Antimonchlorür | stibium chloratum, Butyrum antimonii | $SbCl_3$ | 228,13 | fbl.; sl: W.; viel W. zersetzt | 53,37 Sb |
| 28 | Antimon-(3)-chloridlösung | Flüssige Antimonbutter, -chlorürlösung | liquor stibii chlorati | | | Salzsaure Lsg. v. $SbCl_3$, etwa 33-proz.; $\varrho = 1,35 = 38°$ Bé | — |
| 29 | Antimon-(3)-oxyd | Antimontrioxyd, Antimonigsäure (-anhydrid) | stibium oxydatum, acidum stibiosum | $Sb_2O_3$ | 291,5 | weiß; nl: W., Al.; l: HCl konz., Weins. | 83,53 Sb |
| 30 | Antimon-(3)-sulfid | Antimontrisulfid, schwarzes Schwefelantimon | stibium sulfuratum (nigrum) | $Sb_2S_3$ | 339,7 | orangerot od. violettschwarz; L 18°: $1,7 \cdot 10^{-4}$; l: HCl; $NH_4HS$ | 71,69 Sb |
| 31 | Antimon-(5)-sulfid | Antimonpentasulfid, Goldschwefel | stibium sulfuratum aurantiacum | $Sb_2S_5$ | 403,82 | dkl. orange; nl: W., l: Alk., $NH_4HS$ | 60,3 Sb |
| 32 | Kaliumantimon-(3)-tartrat | Brechweinstein | stibio-kalium tartaricum; tartarus stibiatus | $K[Sb(C_4H_2O_6)H_2O] \cdot {}^1/_2 H_2O$ | 333,94 | fbl.; L. 21°: 7,4; 100°: 26,4; nl: Al. | 36,47 Sb |
| 33 | Natriumthioantimonat | Natriumsulfantimonat, SCHLIPPEsches Salz | sal Schlippii | $Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$ | 481,135 | blaßgelb, verwittert a. d. Luft; L 15°: 29,1; nl: Al. | 25,3 Sb |
| 34 | **Arsen**-(3)-chlorid | Chlorarsen, Arsenchlorür, Arsentrichlorid, Arsenbutter | arsenicum chloratum | $AsCl_3$ | 181,28 | fbl. bis gelbl. Flüssigkeit; W. zers.; l: HCl, Al. | 41,34 As |
| 35 | Arsen-(3)-oxyd | Arsenige Säure, weißer Arsenik, Arsensesquioxyd, Arsentrioxyd | acidum arsenicosum | $As_2O_3$ | 197,82 | weiß; L 25°: 2,0; 75°: 5,3; l: HCl | 75,75 As |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 36 | Arsen-(3)-sulfid | Schwefelarsen, Rauschgelb, Auripigment | arsenicum sulfuratum citrinum | $As_2S_3$ | 246,0 | gelb; L 18°: $5{,}17 \cdot 10^{-5}$; l: Alk., $HNO_3$ | 60,92 As |
| 37 | **Barium**carbonat | Kohlensaurer Baryt | baryum carbonicum | $BaCO_3$ | 197,4 | weiß; L 25°: $3{,}5 \cdot 10^{-3}$; nl: Al. | 69,60 Ba |
| 38 | Bariumchlorid | Chlorbarium | baryum chloratum | $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ | 244,3 | fbl.; L 20°: 30,9; 100°: 43,4; nl: Al. | 56,22 Ba |
| 39 | Bariumcyanid | Cyanbarium | baryum cyanatum | $Ba(CN)_2 \cdot 2H_2O$ | 225,42 | fbl.; l: W., Al. | 60,94 Ba |
| 40 | Bariumhydroxyd, krist. | wfrei.: Barythydrat, Ätzbaryt | baryum oxydatum hydricum | $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ | 315,5 | w.o. gelbl.; leicht verwitternde Krist.; wl: Al.; W.: 10°: 2,17; 78°: 48,65 | — |
| 41 | Bariumsulfat | Barytweiß, Schwerspat, Blancfix | baryum sulfuricum | $BaSO_4$ | 233,4 | w.; L 18°: $2{,}3 \cdot 10^{-4}$; fast nl: SS. | 58,85 Ba |
| 42 | **Blei**-(2)-acetat | Bleizucker, essigsaures Bleioxydul | plumbum aceticum | $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ | 379,35 | fbl.; L: k.W.: 42,0; h.W.: 66,7; k.Al.: 5,9 | 54,63 Pb |
| 43 | Blei-(2)-acetat, basisch | | plumbum aceticum tribasicum | $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2PbO \cdot H_2O$ | 789,7 | w. Pulver; l. in verd. Essigsäure u. Alk. | 78,7 Pb |
| 44 | Blei-(2)-carbonat, basisch | Bleisubcarbonat, Bleiweiß | plumbum carbonicum | $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ | 775,7 | w.; nl: W., Al.; l: SS. | 80,15 Pb |
| 45 | Blei-(2)-chlorid | Bleichlorid, Chlorblei | plumbum chloratum | $PbCl_2$ | 278,1 | w.; L 15°: 0,91; 100°: 3,2 | 74,5 Pb |
| 46 | Blei-(2)-chromat | Bleichromat, Chromgelb | plumbum chromicum | $PbCrO_4$ | 323,2 | orangegelb-zitronengelb; nl: W.; l: SS., Alk. | 64,1 Pb |
| 47 | Blei-(2)-chromat, basisch | Chromrot | plumbum chromicum praecipitatum rubrum | $PbCrO_4 \cdot PbO$ | 546,4 | r., feines Pulver; nl: W. | 75,8 Pb |
| 48 | Blei-(2)-citrat | Citronensaures Blei | plumbum citricum | $Pb_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 3H_2O$ | 1053,9 | w.; l: W. | 58,98 Pb |
| 49 | Blei-(2)-dithionat | Unterschwefelsaures Blei | | $PbS_2O_6$ | 367,3 | fbl.; sl: W. | 56,4 Pb |
| 50 | Blei-(2)-fluorid | | plumbum fluoratum | $PbF_2$ | 245,2 | fbl.; L 26°: $7 \cdot 10^{-2}$; l: HCl, $HNO_3$ | 84,5 Pb |
| 51 | Blei-(2)-formiat | Ameisensaures Blei | plumbum formicicum | $Pb(HCOO)_2$ | 297,2 | glzd. rhomb. Prismen o. Nadeln; k.W.: 1,6; h.W.: 19; nl: Al. | 69,7 Pb |

| Lfd. Nr. | Chemische Bezeichnung | Andere deutsche Bezeichnungen | Lateinischer Name | Chemische Formel | Molekulargewicht | Eigenschaften und Löslichkeit | %-Gehalt |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 52 | Blei-(2)-natrium-cyanid | | plumbum natrium cyanatum | $Na_2Pb(CN)_4$ | 357,3 | w.; l: W., KCN-Lsg. | 58,0 Pb |
| 53 | Blei-(2)-nitrat | Salpetersaures Blei | plumbum nitricum | $Pb(NO_3)_2$ | 331,2 | fbl.; L 20°: 34,3; wl: Al. | 62,56 Pb |
| 54 | Blei-(2)-oxyd | Bleiglätte, Massicot | plumbum oxydatum | $PbO$ | 223,21 | gelb bis rot; L 20°: $1{,}7\cdot10^{-2}$; l: SS., Alk. | 92,83 Pb |
| 55 | Blei-(4)-oxyd | Bleisuperoxyd, -peroxyd, -dioxyd | plumbum peroxydatum | $PbO_2$ | 239,2 | dkl.-br.; l: $HNO_3$ + Zucker; swl: W.; wl: SS. | 86,6 Pb |
| 56 | Blei-(2)-sulfat | Schwefelsaures Blei, Plumbosulfat, Bleivitriol | plumbum sulfuricum | $PbSO_4$ | 303,3 | w.; L 17°: $4\cdot10^{-3}$; l: Alk.; nl: Al. | 68,3 Pb |
| 57 | Blei-(2)-sulfid | Bleisulfid, -monosulfid, Schwefelblei | plumbum sulfuratum | $PbS$ | 239,3 | schwarz; nl: k., verd. SS.; L 18°: $3–8\cdot10^{-5}$ | 86,6 Pb |
| 58 | Natriumplumbat | Natriummetaplumbat | | $Na_2PbO_3$ | 301,2 | fbl.; l: W. | 68,8 Pb |
| 59 | **Cadmium**carbonat | Kohlensaures Cadmium | cadmium carbonicum | $CdCO_3$ | 172,42 | w.; wl: W.; l: SS. | 65,2 Cd |
| 60 | Cadmiumchlorid | Chlorcadmium | cadmium chloratum | $CdCl_2\cdot2{,}5H_2O$ | 228,364 | fbl., verwittert; L 30°: 70,2; l: Al. | 49,22 Cd<br>31,05 Cl |
| 61 | Cadmiumcyanid | Cyancadmium | cadmium cyanatum | $Cd(CN)_2$ | 164,45 | w., luftbeständig; wl: W.; 15°: 1,7; wl: Al. | 68,4 Cd |
| 62 | Cadmiumkalium-cyanid | Cyancadmium-kalium | cadmium-kalium cyanatum | $KCd(CN)_3$<br>$K_2Cd(CN)_4$ | 229,56<br>294,67 | fbl., luftbeständig, Lsg. alk.; l: W.; wl: Al. | 38,15 Cd<br>34,0 CN<br>48,97 Cd<br>35,32 CN |
| 63 | Cadmiumnatrium-cyanid | Cyancadmium-natrium | cadmium-natrium cyanatum | $NaCd(CN)_3$ | 213,5 | fbl., etw. hygroskop.; l: W., Al. | 52,66 Cd<br>36,57 CN<br>entspr.<br>68,87 NaCN |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $Na_2Cd(CN)_4$ | 262,5 | | 42,83 Cd 39,65 CN entspr. 74,69 NaCN |
| 64 | Cadmiumhydroxyd | | cadmium oxydatum hydricum | $Cd(OH)_2$ | 146,43 | w., zieht an der Luft $CO_2$ an; L 25°: $2,6 \cdot 10^{-4}$; l: SS., $NH_3$; nl: NaOH, KOH | 76,78 Cd |
| 65 | Cadmiumnitrat | Salpetersaures Cadmium | cadmium nitricum | $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ | 308,5 | fbl.; sl: W.; l: Al. | 36,5 Cd |
| 66 | Cadmiumoxalat | Oxalsaures Cadmium | cadmium oxalicum | $Cd(COO)_2$ | 200,43 | w.; krist.; fast nl: W.; l: verd. SS. | 56,1 Cd |
| 67 | Cadmiumoxyd | | cadmium oxydatum | CdO | 128,41 | g.-br. über r.-br. bis schwarz; wl: W.; l: SS. | 87,54 Cd |
| 68 | Cadmiumsulfat | Schwefelsaures Cadmium | cadmium sulfuricum | $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$ | 256,51 | fbl., verwittert a. d. Luft; L 20°: 53,4; wl; Al. | 43,82 Cd |
| 69 | Cadmiumammoniumsulfat | | cadmium-ammonium sulfuricum | $Cd(NH_4)_2(SO_4)_2$ $6 \cdot H_2O$ | 448,7 | w.; sl: W. | 25,0 Cd |
| 70 | Cadmiumsulfid | Schwefelcadmium, Cadmiumgelb | cadmium sulfuratum | CdS | 144,47 | gelb bis orange; L 18°: 1,3 $\cdot 10^{-4}$; l: SS.; nl: Al., Alk. | 77,8 Cd |
| 71 | **Calcium**carbonat | Kohlensaurer Kalk, Marmor, Kreide, Kalkstein | calcium carbonicum | $CaCO_3$ | 100,09 | w.; wenn gelbl., mit Fe verunreinigt; L 18°: $1,3 \cdot 10^{-3}$, l: SS. | — |
| 72 | Calciumchlorid | Chlorcalcium | calcium chloratum | $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ | 219,1 | fbl., hygroskop.; sl: W., Alk. | — |
| 73 | Calciumcyanid | Cyancalcium | calcium cyanatum | $Ca(CN)_2$ | 92,12 | w.; sl: W. | — |
| 74 | Calciumhydroxyd | wß. Aufschlämmung = Kalkmilch | calcium oxydatum | $Ca(OH)_2$ | 74,1 | w.; swl: W.; l: SS. | — |
| 75 | Calciumhypochlorit | Chlorkalk, Bleichkalk | calcaria chlorata | Zus. wechselt | — | w.; tlw. l: W. | mind. 25% wirks. Chlor |
| 76 | Calciumoxyd | Ätzkalk, gebrannter Kalk[1] | calcium causticum | CaO | 56,08 | fbl.; wl: W.; l: SS. | — |
| 77 | **Chrom**-(3)-chlorid | Chromchlorid | chromium sesquichloratum | $CrCl_3 \cdot 10H_2O$ | 338,54 | moosgrün, wfrei. violett; sl: W.; l: Alk.; wfrei. nl: W., SS. | 15,4 Cr |

[1]) Wiener Kalk ist sandfreier, MgO-haltiger Ätzkalk.

| Lfd. Nr. | Chemische Bezeichnung | Andere deutsche Bezeichnungen | Lateinischer Name | Chemische Formel | Molekulargewicht | Eigenschaften und Löslichkeit | %-Gehalt |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 78 | Chrom-(3)-chromat | Chromchromat | chromium chromicum | $Cr(OH)CrO_4$ | 185,02 | | 56,2 Cr |
| 79 | Chrom-(3)-hydroxyd | Chromoxydhydrat | chromium oxydatum hydricum | $Cr(OH)_3$ mit wechs. Wassergehalt | 103,04 | graubl. o. graugrün bis viol.; l: SS.; nl: W. | 50,5 Cr |
| 80 | Chrom-(3)-oxyd | Chromoxyd, -sesquioxyd, Chromgrün, Ölgrün, Laubgrün, grüner Zinnober | chromium oxydatum | $Cr_2O_3$ | 152,02 | grün; nl: W., SS., Alk. | 68,4 Cr |
| 81 | Chrom-(6)-oxyd | Chromsäure (anhydrid), Chromtrioxyd | acidum chromicum | $CrO_3$ | 100,01 | braunrot, zerfließlich; L 25°: 62,7; l: Ae. | 52,0 Cr |
| 82 | Chrom-(3)-sulfat | Schwefelsaures Chrom | chromium sulfuricum | $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ | 716,5 | violett; sl: W. | 14,52 Cr |
| 83 | Chrom-(3)-kaliumsulfat | Chromalaun | alumen chromicum | $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ | 499,4 | dklviolett krist. o. hellviol. Pv.; sl: W.; 25°: 11,1; nl: Al. | 20,83 Cr |
| 84 | Kaliumchromat | Gelbes chromsaures Kali | kalium chromicum | $K_2CrO_4$ | 194,20 | gelb; L 20°: 38,6; 100°: 46,5; nl: Al. | 26,78 Cr |
| 85 | Kaliumbichromat | Chromkali, rotes oder saures chromsaures Kali, Kaliumpyrochromat | kalium bichromicum | $K_2Cr_2O_7$ | 294,21 | rotgelb; L 20°: 11,1; 100°: 50,5; nl: Al. | 35,35 Cr |
| 86 | Natriumchromat | Gelbes chromsaures Natrium | natrium chromicum (neutrale) | $Na_2CrO_4 \cdot 10H_2O$ | 342,16 | gelb; L 25°: 96,7 | 15,2 Cr |
| 87 | Natriumbichromat | Rotes oder doppelt chromsaures Natron | natrium bichromicum | $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ | 298,04 | rotgelb; L 20°: 73,2; 80°: 90,4 | 34,9 Cr |
| 88 | **Eisen**-(2)-carbonat | | ferrum carbonicum | $FeCO_3$ | 115,86 | w.; L 25°: $6,7 \cdot 10^{-3}$ | 48,2 Fe |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 89 | Eisen-(2)-bicarbonat | Ferrobicarbonat, -hydrocarbonat | ferrum bicarbonicum | $Fe(HCO_3)_2$ | — | in festem Zustand nicht bekannt, Existenz in Lsg. wird angenommen | — |
| 90 | Eisen-(2)-chlorid | Eisenchlorür, Ferrochlorid | ferrum chloratum | $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ | 198,83 | grün, zerfließlich; L 20°: 60,3; sl: Al. | 28,09 Fe |
| 91 | Eisen-(3)-chlorid | Eisenchlorid, Ferrichlorid | ferrum sesquichloratum | $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ | 270,32 | gelb, zerfließlich; L 20°: 80,0; sl: Al., Ae.-Al. | 20,66 Fe |
| 92 | Kaliumeisen-(2)-cyanid | Kaliumferrocyanid, gelbes Blutlaugensalz, Gelbkali, Härtekali | kalium ferrocyanatum | $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ | 422,39 | zitronengelb; L 20°: 25,7; 80°: 46,7; wl: Al. | 13,22 Fe |
| 93 | Kaliumeisen-(3)-cyanid | Kaliumferricyanid, rotes Blutlaugensalz, Rotkali | kalium ferricyanatum | $K_3[Fe(CN)_6]$ | 329,25 | rot; L 13°: 27,5; wl: Al. | 16,96 Fe |
| 94 | Eisen-(2)-fluorid | Flußsaures Eisenoxydul | ferrum fluoratum oxydulatum | $FeF_2 \cdot 4H_2O$ | 165,91 | w.; wl: W. | 33,7 Fe |
| 95 | Eisen-(3)-fluorid | Flußsaures Eisenoxyd | ferrum fluoratum oxydatum | $FeF_3$ | 112,85 | grünlich; wl: W.; nl: Al., Ae. | 49,6 Fe |
| 96 | Eisen-(3)-hydroxyd | Ferrihydroxyd | ferrum oxydatum hydricum | $Fe(OH)_3$ | 106,88 | rotbraun; L 18°: $4{,}8 \cdot 10^{-9}$; l: SS.; nl: Alk. | 52,26 Fe |
| 97 | Eisen-(2)-oxyd | | ferrum oxydulatum | $FeO$ | 71,85 | schwarz; l: SS. | 77,7 Fe |
| 98 | Eisen-(2)-(3)-oxyd | Eisenoxyduloxyd, schwarzes Eisenoxydul, Magnetit | ferrum oxydulatum nigrum | $Fe_3O_4$ | 231,55 | schwarz; nl: W., wl: SS. | 72,3 Fe |
| 99 | Eisen-(3)-oxyd | Eisensesquioxyd, Rotstein, Caput mortuum, Polierrot | ferrum oxydatum rubrum | $Fe_2O_3$ | 159,70 | rot; nl: W. | 70,0 Fe |
| 100 | Eisen-(2)-sulfat | Ferrosulfat, Eisenvitriol, schwefelsaures Eisenoxydul, grüner Vitriol | ferrum sulfuricum oxydulatum | $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ | 278,02 | hellgrün, verwittert; L 20°: 38,4; 60°: 65,0; wl: Al. | 20,09 Fe |
| 101 | Eisen-(2)-ammoniumsulfat | Ferroammonsulfat, MOHRsches Salz | ferro-ammonium sulfuricum | $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ | 392,15 | hellgrün, luftbeständig; L 20°: 29,2; 80°: 58,2; nl: Al. | 14,24 Fe |

| Lfd. Nr. | Chemische Bezeichnung | Andere deutsche Bezeichnungen | Lateinischer Name | Chemische Formel | Molekulargewicht | Eigenschaften und Löslichkeit | %-Gehalt |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 102 | Eisen-(3)-sulfat | Ferrisulfat | ferrum sulfuricum oxydatum | $Fe_2(SO_4)_3$ | 399,88 | g.; l: W.; nl: $H_2SO_4$ konz. | 27,9 Fe |
| 103 | Eisen-(2)-sulfid | Ferrosulfid, Schwefeleisen | ferrum sulfuratum | FeS | 87,91 | schwarz; swl: W.; l: SS. | 63,53 Fe |
| 104 | **Gallium**-(3)-hydroxyd | | gallium oxydatum hydricum | $Ga(OH)_3$ | 120,75 | w.; l: SS., Alk. | 57,7 Ga |
| 105 | **Gold**-(1)-bromid | | aurum bromatum | AuBr | 277,12 | graugelb; W. zersetzt; l: Alkalibromidlsg. | 71,2 Au |
| 106 | Gold-(1)-chlorid | Goldchlorür, Aurochlorid | aurum chloratum oxydulatum | AuCl | 232,66 | hellgelb; l: Alkalichloridlsg., wird v. W. zersetzt | 84,8 Au |
| 107 | Gold-(3)-chlorid | Aurichlorid, Chlorgold | aurum chloratum | $AuCl_3 \cdot 2H_2O$ | 339,60 | rotbraun; sl: W., Al. | 58,07 Au (techn. 50–52) |
| 108 | Gold-(3)-chlorid-Chlorwasserstoffsäure | Goldchlorwasserstoffsäure | aurum chloratum flavum | $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ | 412,10 | hellgelbe Nadeln; sl: W., Al. | 47,85 Au |
| 109 | Gold-(1)-cyanid | Aurocyanid | aurum cyanatum | AuCN | 223,22 | g.; swl: W., verd. SS.; l: Alk. | 88,35 Au |
| 110 | Gold-(1)-kaliumcyanid | Cyangoldkalium, Kaliumgoldcyanür, Kaliumaurocyanid | aurum-kalium cyanatum | $KAu(CN)_2$ | 288,33 | fbl.; sl: W.; l: Al.; nl: Ae. | 68,4 Au |
| 111 | Gold-(1)-natriumcyanid | Cyangoldnatrium | aurum natrium cyanatum | $AuNa(CN)_2$ | 272,23 | fbl.; l: W.; wl: Al.; nl: Ae. | 72,44 Au |
| 112 | Gold-(1)-jodid | Jodgold | aurum jodatum | AuJ | 324,12 | g.; swl: W.; l: KJ-Lsg. | 60,84 Au |
| 113 | | Goldfulminat, Knallgold, Ammoniakgold, Goldoxydammoniak | | Gemischte Verbindung, Zusammensetzung nicht eindeutig geklärt | — | | — |
| 114 | **Indium**-(3)-hydroxyd | | indium oxydatum hydricum | Zusammensetzung nicht geklärt | — | w.; l: SS. | — |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 115 | **Iridium**-(3)-ammoniumchlorid | | iridium-ammonium chloratum | $(NH_4)_3[IrCl_6] \cdot H_2O$ | 477,98 | olivgrün bis braunschwarz, verwittert; l: W. | 40,4 Ir |
| 116 | Iridium-(3)-natriumchlorid | | iridium-natrium chloratum | $Na_3[IrCl_6] \cdot 12 H_2O$ | 691,03 | olivgrün bis schwarzrot, verwittert; sl: W.; nl: Al. | 27,9 Ir |
| 117 | **Kalium**bromid | Bromkali | kalium bromatum | $KBr$ | 119,01 | fbl., luftbeständig; L 20°: 39,4; wl: Al.; l: Glyc. | — |
| 118 | Kaliumcarbonat | Kohlensaures Kali, wfrei. = Pottasche | kalium carbonicum | $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ | 165,23 | fbl., zerfließlich; L 20°: 52,8; 100°: 60,9; nl: Al. | — |
| 119 | Kaliumbicarbonat | Doppeltkohlensaures Kali, Kaliumhydrocarbonat | kalium bicarbonicum | $KHCO_3$ | 100,11 | fbl., luftbeständig; L 20°: 24,9; 60°: 37,5; nl: Al. | — |
| 120 | Kaliumchlorat | Chlorsaures Kali | kalium chloricum | $KClO_3$ | 122,55 | fbl.; L 20°: 6,78 | — |
| 121 | Kaliumchlorid | Chlorkalium | kalium chloratum | $KCl$ | 74,55 | fbl.; L 20°: 25,5; 100°: 36,0; wl: Al.; l: Glyc. | — |
| 122 | Kaliumperchlorat | Überchlorsaures Kali | kalium perchloricum | $KClO_4$ | 138,55 | fbl., luftbeständig; L 25°: 1,92; nl: Al. | — |
| 123 | Kaliumcyanid | Cyankali, blausaures Kali | kalium cyanatum | $KCN$ | 65,11 | fbl., hygroskop., Bittermandelgeruch, Lsg. reagiert alk.; sl: W.; nl.: Al.; wl: Methylal. | 39,96 CN |
| 124 | Kaliumfluorid | Fluorwasserstoffsaures Kalium | kalium fluoratum | $KF$ | 58,1 | fbl.; L 18°: 48,0; nl: Al. | — |
| 125 | Kaliumhydroxyd | Ätzkali, kaustisches Kali, Kaliumhydrat (Lösung = Kalilauge) | kalium hydricum oder causticum | $KOH$ | 56,1 | w., zerfließlich; L 8,8°: 50,5; l: Al.; nl: Acet. | — |
| 126 | Kaliumjodid | Jodkalium | kalium jodatum | $KJ$ | 166,02 | fbl.; L 20°: 59,1; Al. 25°: 1,92 | — |
| 127 | Kaliumnitrat | Salpetersaures Kalium, Kalisalpeter | kalium nitricum | $KNO_3$ | 101,1 | fbl., Lsg. neutral; L 20°: 24; swl: Al., Acet. | — |
| 128 | Kaliumnitrit | Salpetrigsaures Kalium | kalium nitrosum | $KNO_2$ | 85,10 | fbl. bis schwach gelbl.; L 0°: 73,6; nl: Al. | — |

| Lfd. Nr. | Chemische Bezeichnung | Andere deutsche Bezeichnungen | Lateinischer Name | Chemische Formel | Molekulargewicht | Eigenschaften und Löslichkeit | %-Gehalt |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 129 | Kaliumoxalat | Oxalsaures Kali | kalium oxalicum | $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ | 184,23 | fbl.; l: W. | — |
| 130 | Kaliumrhodanid | Rhodankali, Kaliumsulfocyanid, Kaliumthiocyanat | kalium rhodanatum o. sulfocyanatum | KCNS | 97,17 | fbl., zerfließlich; L 25°: 70,9; l: Al. | — |
| 131 | Kaliumsulfat | Schwefelsaures Kalium | kalium sulfuricum | $K_2SO_4$ | 174,25 | fbl., nicht hygroskop.; L 20°: 10; 100°: 19,4; nl: Al. | — |
| 132 | Kaliumbisulfat | Saures Kaliumsulfat | kalium bisulfuricum | $KHSO_4$ | 136,16 | fbl.; L 0°: 25,3 | — |
| 133 | Kaliumpersulfat | Überschwefelsaures Kalium | kalium persulfuricum | $K_2S_2O_8$ | 270,31 | fbl.; L 0°: 1,73 | — |
| 134 | | Schwefelleber (Hepar sulfuris) | | Gemisch von K-polysulfiden mit $K_2S_2O_3$ und $K_2SO_4$, wechs. Zus. | — | graugelb bis gelbbraun, hart, muscheliger Bruch; sl: W. | — |
| 135 | Kaliumsulfit | Schwefligsaures Kali | kalium sulfurosum | $K_2SO_3$ | 158,25 | fbl., luftbeständig; L 20°: 51,5; swl: Al.; nl: Acet. | — |
| 136 | Kaliumtartrat | Neutrales weinsaures Kalium | kalium tartaricum | $K_2C_4H_4O_6 \cdot {}^1/_2 H_2O$ | 235,27 | fbl., Lsg. schwach alk., luftbeständig; sl: W.; wl: Al. | — |
| 137 | Kaliumbitartrat | Saures weinsaures Kalium, Weinstein, Cremor Tartari | kalium bitartaricum | $KHC_4H_4O_6$ | 188,18 | fbl., luftbeständig; wl: W.; nl: Al. | — |
| 138 | Kaliumnatriumtartrat | Seignettesalz, Rochellesalz | kalium-natrium tartaricum, tartarus natronatus | $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ | 282,23 | fbl., luftbeständig, Lsg. neutral; k.W.: 53,3 | — |
| 139 | **Kobalt**-(2)-carbonat | Kohlensaures Kobaltoxydul | cobaltum carbonicum oxydulatum | $CoCO_3$ | 118,95 | hellrot; nl. W.; l: SS. | 49,54 Co |
| 140 | Kobalt-(2)-chlorid | Kobaltchlorür, Chlorkobalt | cobaltum chloratum oxydulatum | $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ | 237,95 | dunkelrot, wfrei. bl.; L 20°: 64; l: Al.; swl: Ae. | 24,8 Co |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 141 | Kobalt-(3)-kalium-cyanid | Cyankobaltkalium | cobaltum-kalium cyanatum | $K_3[Co(CN)_6]$ | 332,34 | fbl.; sl: W.; nl: Al. | 17,7 Co |
| 142 | Kobalt-(2)-fluorid | | cobaltum fluoratum | $CoF_2$ | 96,94 | rosa; L 25°: 1,5; nl: Al., Ae. | 60,8 Co |
| 143 | Kobalt-(2)-sulfat | Cobaltosulfat, Kobaltvitriol | cobaltum sulfuricum oxydulatum | $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ | 281,11 | karmoisinrot, luftbeständig; L 10°: 42,4; 71°: 69,5; Al. 3°: 4,3; Methylal. 15°: 61 | 20,97 Co |
| 144 | Kobalt-(2)-ammoniumsulfat | Kobaltammon | cobaltum sulfuricum ammoniatum | $Co(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ | 395,24 | rotviolett; sl: W. | 14,91 Co |
| 145 | **Kupfer**-(2)-acetat | Essigsaures Kupferoxyd, Cupriacetat, Grünspan | cuprum aceticum | $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ | 199,67 | blaugrün; k.W.: 8,5; h.W.: 22; h.Al.: 7,7 | 31,84 Cu |
| 146 | Kupfer-(2)-carbonat, basisch[1]) | Basisches Cupricarbonat, Malachit[2]) | cuprum carbonicum basicum | $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ | 221,17 | grün; nl: W., Al.; l: $NH_3$, SS. | 57,49 (techn. 49–53) |
| 147 | Kupfer-(1)-chlorid | Kupferchlorür, Cuprochlorid, salzsaures Kupferoxydul | cuprum chloratum (monochloratum) | $CuCl$ | 99,03 | fast w., b. Lagern grünl. durch Oxydation; nl: W., Al. | 64,2 Cu |
| 148 | Kupfer-(2)-chlorid | Cuprichlorid, salzsaures Kupferoxyd, Chlorkupfer | cuprum chloratum (bichloratum) | $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ | 170,52 | blaugrün, hygroskop.; L 20°: 53,5 | 37,28 Cu |
| 149 | Kupfer-(2)-citrat | Citronensaures Kupfer, Cupricitrat | cuprum citricum | $Cu_2C_6H_4O_7 \cdot {}^5/_2 H_2O$ | 360,28 | blaugrün; swl: W.; l: SS., $NH_3$-Lsg. | 35,3 Cu |
| 150 | Kupfer-(1)-cyanid | Kupfercyanür, Cuprocyanid, Cyankupfer weiß | cuprum cyanatum album | $Cu_2(CN)_2$ | 179,18 | w. bis fast w.; nl: W.; l: SS., $NH_3$, KCN-Lsg. | 68–70 Cu |
| 151 | Kupfer-(1)-(2)-cyanid | Cuprocupricyanid, Cyankupfer grün | cuprum cyanatum viride | $Cu_3(CN)_4 \cdot 5H_2O$[3]) | 384,86 | grün; nl: W.; l: KCN-Lsg. | 50–60 Cu |
| 152 | Kupfer-(1)-kalium-cyanid | Cyankupferkalium | cuprum-kalium cyanatum | $K_2Cu(CN)_3$[3]) | 219,82 | fast w.; sl: W. | 28,92 Cu (techn. 22–23) |

[1]) Das neutrale Kupfer-(2)-carbonat ist nicht bekannt. — [2]) Bergblau ist auch ein bas. Cu-carbonat der Zusammensetzung $2\,CuCO_3.Cu(OH)_2$.
[3]) Zusammensetzung wechselt.

| Lfd. Nr. | Chemische Bezeichnung | Andere deutsche Bezeichnungen | Lateinischer Name | Chemische Formel | Molekulargewicht | Eigenschaften und Löslichkeit | %-Gehalt |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 153 | Kupfer-(1)-natriumcyanid | Cyankupfernatrium | cuprum-natrium cyanatum | $Na_2Cu(CN_3)$[1]) | 187,62 | fast w.; sl: W. | 33,9 Cu |
| 154 | Kupfer-(2)-formiat | Ameisensaures Kupfer | cuprum formicicum | $Cu(HCOO)_2 \cdot 4H_2O$ | 225,67 | bl. bis blaugrün | 28,2 Cu |
| 155 | Kupfer-(2)-hydroxyd | Cuprihydroxyd, Kupferoxydhydrat | cuprum oxydatum hydricum | $Cu(OH)_2$ | 97,59 | hellblau; nl: W., Al.; l: SS. | 65,1 Cu |
| 156 | Kupfer-(1)-jodid | Kupferjodür, Cuprojodid, Jodkupfer | cuprum jodatum | CuJ | 190,49 | fast w.; nl: W., Al.; l: SS., KCN-Lsg.; wl: HCl | 33,4 Cu |
| 157 | Kupfer-(2)-lactat | Milchsaures Kupfer | cuprum lacticum | $Cu(C_3H_5O_3)_2 \cdot 2H_2O$ | 447,82 | grünblau; l: W.; swl: Al. | 14,2 Cu |
| 158 | Kupfer-(2)-nitrat | Salpetersaures Kupferoxyd, Cuprinitrat | cuprum nitricum | $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ | 241,63 | tiefblau, hygroskop.; Lsg. stark sauer; L 20°: 87,7; l: Al. | 26,3 Cu |
| 159 | Kupfer-(1)-oxyd | Kupferoxydul, Cuprooxyd, Cupron, Kupferasche | cuprum oxydulatum | $Cu_2O$ | 143,14 | r.; nl: W.; l: SS., $NH_3$ | 88,82 Cu |
| 160 | Kupfer-(2)-oxyd | Cuprioxyd, schwarzes Kupferoxyd | cuprum oxydatum | CuO | 79,57 | schwarz; nl: W., Al.; l: SS., $NH_3$, $NH_4^{\cdot}$-Lsg. | 79,89 Cu |
| 161 | Kupfer-(2)-phosphat | Kupferorthophosphat | cuprum phosphoricum | $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ | 434,72 | blaugrün bis blau; nl: W.; l: SS. | 43,9 Cu |
| 162 | Kupfer-(1)-rhodanid | Rhodankupfer | cuprum sulfocyanatum | CuCNS | 121,65 | w.; nl: W.; l: KCNS-Lsg., $NH_3$-Lsg. | 52,3 Cu |
| 163 | Kupfer-(2)-sulfat | Schwefelsaures Kupferoxyd, Cuprisulfat, Kupfervitriol, blauer Vitriol | cuprum sulfuricum | $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ | 249,72 | bl.; wenn grünl., mit Fe verunreinigt; L 25°: 73,4; l: Al.; sl: Methylal. | 25,46 Cu |
| 164 | Kupfer-(1)-(2)-sulfit | Cuprocuprisulfit | | $CuSO_3 \cdot Cu_2SO_3 \cdot 2H_2O$ | 386,86 | rot | 49,3 Cu |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 165 | **Magnesium**chlorid | Chlormagnesium | magnesium chloratum | $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ | 203,33 | fbl.; L 20°: 75,3; l: Al. | 11,96 Mg |
| 166 | Magnesiumfluorid | | magnesium fluoratum | $MgF_2$ | 62,32 | fbl.; L 18°: $8,7 \cdot 10^{-3}$ | 39,0 Mg |
| 167 | Magnesiumoxyd | Gebrannte Magnesia, Talkerde | magnesium oxydatum, magnesia usta | $MgO$ | 40,32 | w.; wl: W.; l: SS. | 60,32 Mg |
| 168 | Magnesiumsulfat | Schwefelsaures Magnesium, Bittersalz, Epsomsalz | magnesium sulfuricum | $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ | 246,49 | fbl.; L 20°: 53,6; l: Al. | 9,87 Mg |
| 169 | **Mangan**-(2)-benzoat | Manganobenzoat, benzoesaures Manganoxydul | manganum benzoicum | $Mn(C_6H_5COO)_2 \cdot 4H_2O$ | 369,21 | schwach rötlich; l: W., Al. | 14,9 Mn |
| 170 | Mangan-(2)-chlorid | Manganochlorid, Chlormangan | manganum chloratum | $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ | 197,91 | rosa; L 25°: 43,6; sl: Al. | 27,76 Mn |
| 171 | Mangan-(2)-lactat | Manganolactat, milchsaures Manganoxydul | manganum lacticum | $Mn(CH_3 \cdot CHOH \cdot COO)_2 \cdot 3H_2O$ | 287,12 | schwachrot; l: W.; nl: Al. | 19,13 Mn |
| 172 | Mangan-(4)-oxyd | Manganperoxyd, -dioxyd, -superoxyd, Braunstein | manganum peroxydatum | $MnO_2$ | 86,93 | grauschwarz; nl: W.; HCl zers. unter $Cl_2$-Entw. | 63,19 Mn |
| 173 | Mangan-(2)-sulfat | Manganosulfat, schwefels. Mangan | manganum sulfuricum | $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ | 277,09 | rosa; L 20°: 70,8; nl: Al. | 19,82 Mn |
| 174 | Kaliumpermanganat | Übermangansaures Kali | kalium permanganicum | $KMnO_4$ | 158,03 | schwarzrot bis dkl.-violett; L 25°: 7,6; sl: Methylal., Acet. | 34,76 Mn |
| 175 | **Molybdän**-(6)-oxyd | Molybdänsäure (-anhydrid) | acidum molybdaenicum | $MoO_3$ | 143,95 | w.; swl: W.; l: SS., Alk. | 66,7 Mo |
| 176 | Ammoniummolybdat | Molybdänsaures Ammon, Ammoniumparamolybdat | ammonium molybdaenicum | $3(NH_4)_2O \cdot 7MoO_3 \cdot 4H_2O$ | 1235,95 | fbl. bis schwach gelbl.; l: W., SS., Alk. | 54,37 Mo |
| 177 | **Natrium**acetat | Essigsaures Natron | natrium aceticum | $NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$ | 136,089 | fbl.; sl: W.; wl: Al. | — |
| 178 | Natriumäthylsulfat | Äthylschwefelsaures Natrium | natrium aethylosulfuricum | $NaC_2H_5SO_4 \cdot H_2O$ | 166,1 | w., hygroskop.; sl: W., Al. | — |

[1]) Zusammensetzung wechselt.

| Lfd. Nr. | Chemische Bezeichnung | Andere deutsche Bezeichnungen | Lateinischer Name | Chemische Formel | Molekulargewicht | Eigenschaften und Löslichkeit | %-Gehalt |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 179 | Natriumbenzoat | Benzoesaures Natrium | natrium benzoicum | $C_6H_5COONa$ | 144,1 | w., verwittert; sl: W.; l: Al. | — |
| 180 | Natriumtetraborat | Borax | natrium biboricum | $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ | 381,43 | fbl.; L 10°: 3,0; 70°: 37,3; nl: Al. | — |
| 181 | Natriumperborat | | natrium perboricum | $NaBO_3 \cdot 4H_2O$ | 153,88 | fbl.; L 15°: 2,5 | — |
| 182 | Natriumcarbonat | Kohlensaures Natron, Soda, Kristallsoda | natrium carbonicum | $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ | 286,16 | fbl., verwittert; L 20°: 48,0; 70°: 84,7 | — |
| 183 | Natriumbicarbonat | Natriumhydrocarbonat, doppelt kohlensaures Natron | natrium bicarbonicum | $NaHCO_3$ | 84,015 | fbl.; L 20°: 8,76; 60°: 14,09; nl: Al. | — |
| 184 | Natriumchlorat | Chlorsaures Natrium | natrium chloricum | $NaClO_3$ | 106,45 | fbl.; L 20°: 49,7; 100°: 67,1 | — |
| 185 | Natriumchlorid | Chlornatrium, Kochsalz, Steinsalz | natrium chloratum | $NaCl$ | 58,45 | fbl., schwach hygroskop.; L 20°: 26,4; 100: 28,2; nl: Al. | 60,7 Cl |
| 186 | Natriumcitrat | Citronensaures Natron | natrium citricum | $C_6H_5O_7Na_3 \cdot 5^1/_2H_2O$ | 357,18 | fbl., verwittert; Lsg. neutral; sl: W.; wl: Al. | — |
| 187 | Natriumcyanat | Cyansaures Natrium | natrium cyanicum | $NaCNO$ | 65,015 | fbl., nicht hygroskop.; sl: W.; nl: Al., Ae. | — |
| 188 | Natriumcyanid | Cyannatrium | natrium cyanatum | $NaCN$ | 49,015 | fbl., a. d. Luft unbeständig; Lsg. reagiert alk. u. entwickelt HCN; sl: W. | 53,08 CN |
| 189 | Natriumfluorid | Fluornatrium | natrium fluoratum | $NaF$ | 42,00 | fbl., nicht hygroskop.; L 25°: 4,1; swl: Al. | — |
| 190 | Natriumformiat | Ameisensaures Natrium | natrium formicicum | $HCOONa$ | 68,015 | fbl., etw. zerfließlich; sl: W.; l: Al. | — |
| 191 | Natriumhydroxyd | Ätznatron, kaustisches Natron, kaustische Soda, | natrium hydricum oder causticum | $NaOH$ | 40,01 | w.; L 18°: 51,7 | — |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Natronhydrat (wß. Lsg. = Natronlauge) | | | | | |
| 192 | Natriumnitrat | Natronsalpeter, Chilesalpeter, salpetersaures Natrium | natrium nitricum | $NaNO_3$ | 85,01 | fbl., Lsg. neutral; L 20°: 46,8; 100°: 63,5; swl: Al. | — |
| 193 | Natriumnitrit | Salpetrigsaures Natrium | natrium nitrosum | $NaNO_2$ | 69,01 | w. bis schwach gelbl.; L 15°: 44,9; wl: Al. | — |
| 194 | Natriumoleat | Ölsaures Natron | natrium oleinicum | Besteht aus $NaC_{18}H_{33}O_2$ u. Überschuß v. Ölsäure | — | gelbl.; l: W.,Al. | — |
| 195 | Natriumoxalat | Oxalsaures Natron | natrium oxalicum | $Na_2C_2O_4$ | 134,01 | fbl.; k.W.: 3,2; h.W.: 6,7; nl: Al., Ae. | — |
| 196 | Natriumortho-phosphat, prim. | Mononatriumphosphat | natrium phosphoricum monobasicum | $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ | 156,025 | fbl.; Lsg. schwach sauer ($n/10: p_H = 4$–$5$); L 20°: 60; nl: Al. | — |
| 197 | Natriumortho-phosphat, sek. | Dinatriumphosphat, phosphorsaures Natron, zweibasisches Natriumphosphat | natrium phosphoricum | $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ | 358,174 | fbl.; Lsg. alk. ($n/10: p_H = 9$); L 20°: 18,1 | — |
| 198 | Natriumortho-phosphat, tert. | Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Triphosphat | natrium phosphoricum tribasicum | $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ | 380,163 | fbl.; Lsg. stark alk. ($n/10: p_H = 13$); L 15°: 22,0 | — |
| 199 | Natriumpyrophosphat | | natrium pyrophosphoricum | $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ | 446,108 | fbl., luftbeständig (Lsg. reagiert alk.); L 20°: 8,7; 70°: 46,2 | — |
| 200 | Natriumrhodanid | Rhodannatrium, Natriumsulfocyanid | natrium sulfocyanatum | $NaCNS$ | 81,075 | fbl., zerfließlich; sl: W., Al. | — |
| 201 | Natriumsilicat | Kieselsaures Natron, Natriummetasilicat[1]) | natrium silicicum | $Na_2SiO_3$ | 122,054 | fbl.; sl: W.; nl: Al. | — |

[1]) Natronwasserglas ist ein Silicat von wechselnder Zusammensetzung.

| Lfd. Nr. | Chemische Bezeichnung | Andere deutsche Bezeichnungen | Lateinischer Name | Chemische Formel | Molekulargewicht | Eigenschaften und Löslichkeit | %-Gehalt |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 202 | Natriumsulfat | Schwefelsaures Natron, Glaubersalz | natrium sulfuricum | $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ | 322,214 wfrei. 142,054 | fbl.; L 20°: 36,5 | krist. 29,81 $SO_4$ wfrei. 67,62 $SO_4$ |
| 203 | Natriumbisulfat | Saures o. doppelt schwefelsaures Natron, Natriumhydrosulfat | natrium bisulfuricum | $NaHSO_4 \cdot H_2O$ | 138,08 | fbl.; sl: W. | 69,57 $SO_4$ |
| 204 | Natriumsulfid | Schwefelnatrium, Natriummonosulfid | natrium sulfuratum | $Na_2S \cdot 9H_2O$ | 240,198 | fbl. bis schwach gelbl., hygroskop.; L 18°: 47,0; 60°: 86,3; l: Al. | — |
| 205 | Natriumhydrosulfid | Primäres o. saures Natriumsulfid | | $NaHS$ | 56,065 | fbl., zerfließlich; sl: W., l: Al. | — |
| 206 | Natriumsulfit | Neutrales o. einfach schwefligsaures Natron | natrium sulfurosum | $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ | 252,17 | fbl., verwittert a. d. Luft; Lsg. schwach alk.; L 20°: 41,4; 100°: 42,4; wl: Al. | — |
| 207 | Natriumbisulfit | Saures o. doppelt schwefligsaures Natron, primäres Natriumsulfit | natrium bisulfurosum | $NaHSO_3$ | 104,065 | fbl.; Lsg. sauer; sl: W. | — |
| 208 | Natriumtartrat | Weinsaures Natron | natrium tartaricum | $Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$ | 230,1 | fbl., a. d. Luft beständig; l: W.; nl: Al. | — |
| 209 | Natriumthiosulfat | Natriumhyposulfit, unterschwefligsaures Natron, Antichlor | natrium sub- o. hyposulfurosum | $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ | 248,19 | fbl.; L 20°: 64,7 | — |
| 210 | **Nickel**-(2)-acetat | Essigsaures Nickel | niccolum aceticum | $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ | 249,63 | grün, verwittert; l: W.; nl: Al. | 23,5 Ni |
| 211 | Nickel-(2)-bromid | Bromnickel | niccolum bromatum | $NiBr_2$ | 218,52 | gelbbraun; L 20°: 56,5; l: Al. | 26,9 Ni |
| 212 | Nickel-(2)-carbonat | Kohlensaures Nickeloxydul | niccolum carbonicum | $NiCO_3$ | 118,70 | hellgrün; nl: W.; l: SS. | 49,45 Ni |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 213 | Nickel-(2)-carbonat, basisch | Basisches kohlensaures Nickeloxydul | niccolum carbonicum basicum | $NiCO_3 \cdot 4NiO \cdot 5H_2O$ | 507,48 | grün; l: SS. | 57,87 Ni (techn. ca. 50) |
| 214 | Nickel-(2)-chlorid | Nickelchlorür, Chlornickel, grün[1]), salzsaures Nickeloxydul | niccolum chloratum | $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ | 237,70 | tiefgrün; L 20°: 69,5; 90°: 86,3; l: Al. | 24,69 Ni 29,8 Cl |
| 215 | Nickel-(2)-ammoniumchlorid | | niccolum-ammonium chloratum | $NiCl_2 \cdot NH_4Cl \cdot 6H_2O$ | 291,2 | grün, zerfließlich; sl: W. | 20,2 Ni |
| 216 | Nickel-(2)-cyanid | Nickelcyanür, Cyannickel | niccolum cyanatum | $Ni(CN)_2$ | 110,73 | braungelb; l: KCN-Lsg. | 53,0 Ni |
| 217 | Nickel-(2)-kaliumcyanid | Cyannickelkalium | niccolum-kalium cyanatum | $K_2Ni(CN)_4$ | 240,95 | gelbl.-orange; l: W. | 24,36 Ni |
| 218 | Nickel-(2)-formiat | Ameisensaures Nickeloxydul | niccolum formicicum | $Ni(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ | 184,76 | grün; l: W. | 31,8 Ni |
| 219 | Nickel-(2)-hydroxyd | Nickeloxydulhydrat | niccolum oxydulatum hydricum | $Ni(OH)_2$ | 92,7 | grün; wl: W.; l: $NH_3$, SS. | 63,3 Ni |
| 220 | Nickel-(2)-jodid | Jodnickel | niccolum jodatum | $NiJ_2 \cdot 6H_2O$ | 420,63 | blaugrün, zerfließlich; sl: W. | 14,0 Ni |
| 221 | Nickel-(2)-lactat | Milchsaures Nickeloxydul | niccolum lacticum | $Ni(C_3H_5O_3)_2$ | 236,83 | | 24,8 Ni |
| 222 | Nickel-(2)-nitrat | Salpetersaures Nickeloxydul, Nickelonitrat | niccolum nitricum | $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | 290,80 | grün; L 20°: 77,1; l: Al. | 20,18 Ni |
| 223 | Nickel-(2)-oxyd | Nickeloxydul | niccolum oxydulatum | $NiO$ | 74,69 | grau; l: h. SS., $NH_3$ | 78,58 Ni |
| 224 | Nickel-(3)-oxyd | Nickeloxyd, Nickelsesquioxyd | niccolum oxydatum | $Ni_2O_3$ | 165,38 | schwarz; l: SS., $NH_3$, KCN-Lsg. | 70,98 Ni |
| 225 | Nickel-(2)-rhodanid | Rhodannickel | niccolum rhodanatum oder sulfocyanatum | $Ni(SCN)_2 \cdot 4H_2O$ | 246,91 | grün; l: W. | 23,8 Ni |
| 226 | Nickel-(2)-sulfat | Schwefelsaures Nickeloxydul, Nickelvitriol | niccolum sulfuricum | $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ | 280,86 | dklgrün, verwittert; L 15°: 47,1; 80°: 71,5 | 20,90 Ni 34,2 $SO_4$ |
| 227 | Nickel-(2)-ammoniumsulfat | Nickelammonsulfat, Doppelnickelsalz, Nickelammon | niccolum-ammonium sulfuricum | $Ni(NH_3)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ | 394,99 | blaugrün; L 20°: 12,9; 80°: 31,8 | 14,86 Ni 48,6 $SO_4$ |

[1]) Chlornickel, gelb ist das wasserfreie Salz $NiCl_2$ mit dem Mol.-Gew. 129,6 und 45,3% Ni.

| Lfd. Nr. | Chemische Bezeichnung | Andere deutsche Bezeichnungen | Lateinischer Name | Chemische Formel | Molekulargewicht | Eigenschaften und Löslichkeit | %-Gehalt |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 228 | Nickel-(2)-sulfid | Schwefelnickel | niccolum sulfuratum | $NiS$ | 90,75 | schwarz; L 18°:1–3 · $10^{-4}$; swl: SS. | 64,7 Ni |
| 229 | **Niob**-(5)-oxyd | Niobpentoxyd | niobium oxydatum | $Nb_2O_5$ | 265,8 | weiß; nl:W., SS., Alk. | 72,6 Nb |
| 230 | **Palladium**-(2)-chlorid | Palladiumdichlorid, -chlorür | palladium chloratum | $PdCl_2 \cdot 2\,H_2O$ | 213,65 | dkl. rotbraun, hygroskop.; sl:W. | 49,9 Pd |
| 231 | **Platin**-(2)-chlorid | Chlorplatin, Platinchlorür | platinum chloratum | $PtCl_2$ | 266,14 | graugrün bis braun; luftbeständig; nl: W., SS., Acet. | 73,36 Pt |
| 232 | Platin-(4)-chlorid | Platintetrachlorid, Platinsalz | platinum bichloratum | $PtCl_4 \cdot 5\,H_2O$ | 427,14 | rotbraun, zerfließlich; sl:W., Acet.; wl:Al.; nl:Ae. | 45,71 Pt |
| 233 | Platin-(4)-chlorwasserstoffsäure | Platinchlorid-Chlorwasserstoff, Platin-(4)-chlorosäure | platinum chloratum siccum | $H_2PtCl_6 \cdot 6\,H_2O$ | 518,08 | gelbbraun, hygroskop.; l:W., Al., Ae. | 37,68 Pt |
| 234 | Platin-(4)-ammoniumchlorid | Platinsalmiak, Ammoniumchloroplatinat | platin-ammonium chloratum | $(NH_4)_2PtCl_6$ | 337,68 | gelb, luftbeständig; L 15°: 0,66; nl: Al., Ae., HCl konz. | 57,82 Pt |
| 235 | Platin-(4)-kalium-chlorid | Kaliumplatinchlorid, Kaliumchloroplatinat | platin-kalium sesquichloratum | $K_2PtCl_6$ | 486,16 | gelb, luftbeständig; L 20°: 0,74; nl: Al., Ae. | 40,16 Pt |
| 236 | Platin-(2)-kalium-cyanid | | platin-kalium cyanatum | $K_2Pt(CN)_4 \cdot 3\,H_2O$ | 431,54 | fbl. bis gelbgrün, verwittert; sl: W. | 45,2 Pt |
| 237 | Platin-(2)-natrium-nitrit | Natriumplatinnitrit, Natriumnitroplatinit | platin-natrium nitrosum | $Na_2[Pt(NO_2)_4]$ | 425,26 | fbl. bis schwach gelb; sl:W. | 45,9 Pt |
| 238 | Platin-(4)-natrium-oxyd | Natriumhexahydroplatinat | platin-natrium oxydatum hydricum | $Na_2O \cdot 3\,PtO_2 \cdot 6\,H_2O$ | 851,8 | gelb; sl:$HNO_3$ verd. | 68,8 Pt |
| 239 | **Quecksilber**-(1)-chlorid | Mercurochlorid, Kalomel | hydrargyrum chloratum | $Hg_2Cl_2$ | 472,13 | weiß; L 18°:2,1 · $10^{-4}$; l:Bzl. | 84,99 Hg |
| 240 | Quecksilber-(2)-chlorid | Mercurichlorid, Sublimat | hydrargyrum bichloratum | $HgCl_2$ | 271,52 | fbl.; L 20°: 6,2; 100°:35,1; l:Al., Ae., Acet. | 73,8 Hg |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 241 | Quecksilber-(2)-cyanid | Mercuricyanid, Cyanquecksilber | hydrargyrum cyanatum | $Hg(CN)_2$ | 252,65 | fbl.; l:W., Al., Methylal.; wl:Ae. | 79,41 Hg |
| 242 | Quecksilber-(2)-kaliumcyanid | Cyanquecksilber-kalium | hydrargyrum kalium cyanatum | $K_2Hg(CN)_4$ | 382,87 | weiß; sl:W. | 52,40 Hg (techn.47-48) |
| 243 | Quecksilber-(1)-nitrat | Mercuronitrat, salpetersaures Quecksilber-oxydul | hydrargyrum nitricum oxydulatum | $HgNO_3 \cdot H_2O$ | 280,64 | fbl.; l:W. (Hydrolyse); l:$HNO_3$ verd. | 71,49 Hg |
| 244 | Quecksilber-(2)-nitrat | Mercurinitrat, salpetersaures Quecksilberoxyd | hydrargyrum nitricum oxydatum | $Hg(NO_3)_2 \cdot {}^1/_2H_2O$ | 333,63 | fbl.; sl: W. (Hydrolyse) | 60,13 Hg |
| 245 | Quecksilber-(2)-oxyd | Mercurioxyd | hydrargyrum oxydatum | $HgO$ | 216,6 | gelb bis rot; L 25°: $5 \cdot 10^{-3}$; l:$HNO_3$, HCl | 92,6 Hg |
| 246 | Quecksilber-(1)-sulfat | Mercurosulfat | hydrargyrum sulfuricum oxydulatum | $Hg_2SO_4$ | 497,28 | fbl.; L 25°: 0,06; l:$HNO_3$ | 80,68 Hg |
| 247 | Quecksilber-(2)-sulfat | Mercurisulfat | hydrargyrum sulfuricum oxydatum | $HgSO_4$ | 296,67 | fbl., W. zers. (Hydrolyse); l:SS. | 67,62 Hg |
| 248 | Kaliumper**rhenat** | | kalium perrhenicum | $KReO_4$ | 289,41 | fbl., L 19°: 0,98; wl: Al. | 64,37 Re |
| 249 | **Rhodium**-(3)-chlorid | Rhodiumtrichlorid | rhodium chloratum | $RhCl_3 \cdot 4\ H_2O$ | 281,35 | rot bis dkl.-braunrot, zerfließlich; sl:W., Al; nl:Ae. | 36,6 Rh |
| 250 | Rhodium-(3)-ammonium-chlorid | Ammonium-rhodium-chlorid | rhodium ammonium chloratum | $(NH_4)_3\ [RhCl_6] \cdot H_2O$ | 387,79 | himbeerrot, luftbeständig; sl:W.; nl: Al. | 26,5 Rh |
| 251 | Rhodium-(3)-natriumchlorid | Natriumrhodium-chlorid | rhodium natrium chloratum | $Na_3[RhCl_6] \cdot 12H_2O$ | 600,84 | kirschrot, verwitternd; sl.; W. | 17,1 Rh |
| 252 | Rhodium-(3)-hydroxyd | | rhodium oxydatum hydricum | $Rh(OH)_3$ | 153,94 | gelb; l:SS., Alk. | 66,8 Rh |
| 253 | Rhodium-(3)-ammoniumnitrit | | rhodium ammonium nitrosum | $(NH_4)_3[Rh(NO_2)_6]$ | 433,08 | weiß; sl: W. | 23,8 Rh |
| 254 | Rhodium-(3)-sulfat | | rhodium sulfuricum | $Rh_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$ | 710,2 | hellgelb; l:W. | 28,98 Rh |
| 255 | Rhodium-(3)-natriumsulfat | | rhodium natrium sulfuricum | $Na_2SO_4 \cdot Rh_2(SO_4)_3$ | 636,05 | lachsfarbig | 32,4 Rh |

| Lfd. Nr. | Chemische Bezeichnung | Andere deutsche Bezeichnungen | Lateinischer Name | Chemische Formel | Molekulargewicht | Eigenschaften und Löslichkeit | %-Gehalt |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 256 | **Ruthenium**nitrosochlorid | | | $RuCl_3 \cdot NO \cdot 5\,H_2O$ | 328,2 | orange bis schwarzrot, verwittert; sl:W., Al. | 31,0 Ru |
| 257 | **Selen**-(4)-oxyd | Selenigsäureanhydrid, Selendioxyd, Selenige Säure | acidum selenosum | $SeO_2$ | 110,96 | w. bis schwach rötlich; sl: W., Al. | — |
| 258 | **Silber**bromid | Bromsilber | argentum bromatum | AgBr | 187,80 | hellgelb; L 25°:1,35 · $10^{-5}$; wl:$NH_3$; l:$Na_2S_2O_3$-Lsg. | 57,4 Ag |
| 259 | Silberchlorid | Chlorsilber, Hornsilber | argentum chloratum | AgCl | 143,34 | weiß, lichtempfindlich; L 21°: 1,5 · $10^{-4}$; sl:$NH_3$, KCN-Lsg. | 75,26 Ag |
| 260 | Silberchromat | Chromsaures Silber | argentum chromicum | $Ag_2CrO_4$ | 331,77 | grau oder rot; L 18°:2,5 · $10^{-3}$ | 65,0 Ag |
| 261 | Silbercyanid | Cyansilber | argentum cyanatum | AgCN | 133,90 | weiß, lichtempfindlich; L 20°: 2,8 · $10^{-6}$; l: KCN-Lsg., $NH_3$, $Na_2S_2O_3$-Lsg. | 80,58 Ag |
| 262 | Silberkaliumcyanid | Cyansilberkalium | argentum-kalium cyanatum | $K[Ag(CN)_2]$ | 199,01 | fbl.; L 20°: 20,0; wl:Al. | 54,22 Ag |
| 263 | Silberfluorid | | argentum fluoratum | AgF | 126,88 | gelb; L 15,5°:57,5; l:HF | 85,0 Ag |
| 264 | Silberjodid | Jodsilber | argentum jodatum | AgJ | 234,80 | gelb; L 25°:2,5 · $10^{-7}$; l:$Na_2S_2O_3$-Lsg. | 45,95 Ag |
| 265 | Silbernitrat | Salpetersaures Silber, Silbersalpeter, Höllenstein | argentum nitricum | $AgNO_3$ | 169,89 | fbl.; L 20°: 68,3; Al. (52,5 proz.) 15°:3,7 | 63,51 Ag |
| 266 | Silberrhodanid | Rhodansilber | argentum rhodanatum | AgCNS | 165,96 | weiß; L 21°:2,5 · $10^{-5}$; l:$NH_3$, CNS′-Lsg. | 65,01 Ag |
| 267 | Silbersulfat | Schwefelsaures Silber | argentum sulfuricum | $Ag_2SO_4$ | 311,82 | weiß; L 20°:0,78 | 69,2 Ag |
| 268 | Silbersulfid | Schwefelsilber | argentum sulfuratum | $Ag_2S$ | 247,82 | schwarz; L 18°:1,4 · $10^{-5}$; nl:$NH_3$; l:KCN-Lsg. | 87,1 Ag |
| 269 | **Tantal**oxyd | Tantalpentoxyd | tantalum oxydatum | $Ta_2O_5$ | 441,8 | weiß; nl:W., SS. | 81,94 Ta |
| 270 | **Tellur**-(4)-oxyd | Tellurdioxyd, Tellurit | tellurium oxydatum | $TeO_2$ | 159,61 | fbl.; wl:W.; l:SS., Alk.; nl:$NH_3$ | 79,95 Te<br>— |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 271 | **Thallium**-(3)-chlorid | Thallichlorid | thallium chloratum oxydatum | $TlCl_3 \cdot 4\,H_2O$ | 382,83 | fbl.; L 17°: 46,4 | 53,4 Tl |
| 272 | Thallium-(1)-perchlorat | Thalloperchlorat | thallium perchloricum | $TlClO_4$ | 303,85 | fbl.; sl:W. | 67,3 Tl |
| 273 | **Thorium**oxyd | Thordioxyd, Thorerde | thorium oxydatum | $ThO_2$ | 264,12 | weiß; nl:W., SS. | 87,9 Th |
| 274 | **Titan**-(4)-hydroxyd | Titansäure | acidum titanicum hydricum | $H_2TiO_3$ | 97,92 | weiß; nl: W.; swl.: SS.; l: Alk., $H_2SO_4$ konz., heiß | 48,9 Ti |
| 275 | Titan-(4)-oxyd | Titandioxyd | titanum oxydatum | $TiO_2$ | 79,90 | weiß; nl:W., SS. | 59,95 Ti |
| 276 | **Wismut**-(3)-chlorid | | bismutum chloratum | $BiCl_3$ | 315,37 | weiß, l: HCl, Acet.; W. zersetzt | 66,3 Bi |
| 277 | Wismut-(3)-nitrat | Wismuttrinitrat | bismutum nitricum | $Bi(NO_3)_3 \cdot 5\,H_2O$ | 485,10 | fbl.; l: $HNO_3$, Acet.; W.zers. | 43,1 Bi |
| 278 | Wismut-(3)-oxyd | Wismuttrioxyd | bismutum oxydatum | $Bi_2O_3$ | 466,0 | gelb bis braun; nl:W.; l: SS. | 89,7 Bi |
| 279 | Wismut-(3)-sulfat | | bismutum sulfuricum | $Bi_2(SO_4)_3$ | 706,2 | weiß; l: W. | 59,2 Bi |
| 280 | **Wolfram**-(6)-oxyd | Wolframtrioxyd, Wolframsäure (-anhydrid) | acidum wolframicum | $WO_3$ | 231,92 | zitronengelb; nl:W., SS.; l: Alk., HF | 79,31 W |
| 281 | Perwolframsäure | | | Zusammensetzung nicht geklärt | | grüngelb bis orange; sl:W. | — |
| 282 | 12-Wolfram-Kieselsäure | | | $SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot 32\,H_2O$ | 3419,6 | fbl. bis gelblich, krist., beständig; sl: W., Al. | 64,5 W |
| 283 | Natriumwolframat | Wolframsaures Natron | natrium wolframicum | $Na_2WO_4 \cdot 2\,H_2O$ | 329,95 | fbl.; L 20°: 47,3; 100°: 55,2 | 55,75 W |
| 284 | **Zink**carbonat | Kohlensaures Zink | zincum carbonicum | $ZnCO_3$ | 125,39 | weiß; swl: W.; l: SS.; nl: Acet. | 52,15 Zn |
| 285 | Zinkchlorid | Chlorzink, Zinkbutter | zincum chloratum | $ZnCl_2$ (verschiedene Hydrate) | 136,29 | weiß, zerfließlich; L 20°: 78,6; l: Al., Ae., Acet. | 47,97 Zn |
| 286 | Zinkammoniumchlorid | Chlorzinkchlorammon, Lötsalz | zincum-ammonium chloratum | $ZnCl_2 \cdot 2\,NH_4Cl$ | 243,3 | weiß; l: W. | 26,8 Zn |
| 287 | Zinkcyanid | Cyanzink | zincum cyanatum | $Zn(CN)_2$ | 117,42 | weiß; nl:W., Al.; l: KCN-Lsg., Alk. | 55,69 Zn (techn. 52-54) 44,31 CN (entspr. 83,5 NaCN) |

| Lfd. Nr. | Chemische Bezeichnung | Andere deutsche Bezeichnungen | Lateinischer Name | Chemische Formel | Molekulargewicht | Eigenschaften und Löslichkeit | %-Gehalt |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 288 | Zinkkaliumcyanid | Cyanzinkkalium | zincum-kalium cyanatum | $KZn(CN)_3$ (versch. Hydrate) | 182,53 | weiß; sl:W. | 35,8 Zn<br>42,8 CN |
| | | | | $K_2Zn(CN)_4$ | 247,64 | weiß; sl:W. | 26,4 Zn<br>42,0 CN |
| 289 | Zinknatrium-cyanid | Cyanzinknatrium | zincum-natrium cyanatum | $NaZn(CN)_3$ (versch. Hydrate) | 166,43 | weiß; sl:W. | 39,3 Zn<br>46,9 CN |
| | | | | $Na_2Zn(CN)_4$ | 215,45 | weiß; sl. W. | 30,35 Zn<br>48,3 CN |
| 290 | Zinkfluorid | | zincum fluoratum | $ZnF_2$ | 84,38 | fbl.; wl:W.; nl:Al. | 77,5 Zn |
| 291 | Zinkhydroxyd | | zincum oxydatum hydricum | $Zn(OH)_2$ | 99,4 | weiß; swl:W.; l:SS., Alk. | 65,8 Zn |
| 292 | Zinkoxyd | Zinkweiß, Zinkblumen = techn. ZnO | zincum oxydatum | $ZnO$ | 81,38 | weiß, nimmt an der Luft $H_2O$ und $CO_2$ auf; swl:W., l; SS., Alk. | 80,34 Zn |
| 293 | Zinksulfat | Zinkvitriol, weißer Vitriol, weißer Galitzenstein | zincum sulfuricum | $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$ | 287,55 | fbl., verwittert an der Luft; L 25°: 65,1; 100°: 78,3; nl:Al. | 22,74 Zn<br>33,4 $SO_4$ |
| | | | | | | | 33,4 $SO_4$ |
| 294 | Zinksulfid | Schwefelzink | zincum sulfuratum | $ZnS$ | 97,44 | weiß. Pulv., zers. a. d. Luft; swl: W.; l: SS. | 67,1 Zn |
| 295 | **Zinn**-(2)-chlorid | Zinnchlorür, Chlorzinn, Zinnsalz, Stannochlorid | stannum chloratum | $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ | 225,65 | fbl., Lsg. trübe durch Abschdg. von Zinnoxychlorid; L 15°: 86,7; l: Al., Ae. | 52,6 Sn |
| 296 | Zinn-(4)-chlorid | Stannichlorid, Zinntetrachlorid | spiritus fumans Libavii, stannum bichloratum | $SnCl_4$ | 260,53 | fbl. bis gelbl. ätzende Flüssigkeit; l:W. (Hydrolyse) | 45,56 Sn |
| 297 | Zinn-(4)-ammoniumchlorid | Chlorzinnchlorammon, Pinksalz | stannum ammonium chloratum | $Sn(NH_4)_2Cl_6$ | 367,52 | w., luftbeständig; L 14,5°: 25 | 32,3 Sn |
| 298 | Zinn-(2)-hydroxyd | | stannum oxydulatum hydricum | $Sn(OH)_2$ | 152,72 | weiß; swl:W.; l: SS., Alk. | 77,7 Sn |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 299 | Zinn-(4)-hydroxyd | Zinnsäure | stannum oxydatum hydricum | $Sn(OH)_4$ | 186,74 | weiß; wl:W.; l:Alk. | 63,6 Sn |
| 300 | Zinn-(2)-oxalat | Oxalsaures Zinn, Stannooxalat | stannum oxalicum | $Sn(COO)_2$ | 206,72 | weiß; l: HCl verd. | 57,4 Sn |
| 301 | Zinn-(2)-oxyd | Zinnoxydul | stannum oxydulatum | SnO | 134,7 | blauschwarz; nl:W.; l:SS. | 88,1 Sn |
| 302 | Zinn-(4)-oxyd | Stannioxyd, Zinndioxyd, Zinnsäureanhydrid, Zinnstein | stannum oxydatum | $SnO_2$ | 150,7 | weiß[1]); nl:W., SS. | 78,8 Sn |
| 303 | Zinn-(2)-sulfat | Stannosulfat, schwefelsaures Zinnoxydul | stannum sulfuricum | $SnSO_4$ | 214,76 | weiß; L 19°: 15,8; 100°: 15,3 | 55,27 Sn |
| 304 | Zinn-(2)-sulfid | Zinnsulfür, Schwefelzinn | stannum sulfuratum | SnS | 150,76 | dklbraun; L 18°: $1,4 \cdot 10^{-6}$; l: konz. HCl | 78,7 Sn |
| 305 | Zinn-(4)-sulfid | Stannisulfid, Zinndisulfid, zweifach Schwefelzinn, Musivgold | stannum bisulfuratum | $SnS_2$ | 182,82 | goldgelb; L 18°: $1,5 \cdot 10^{-5}$; l: SS., Alk. | 64,9 Sn |
| 306 | Natriumstannat | Zinnsaures Natron, Zinnsoda, Präpariersalz | natrium stannicum | $Na_2SnO_3 \cdot 3\,H_2O$ | 266,75 | fbl.; L 20°: 37,8 | 44,5 Sn (techn. 30–32) |
| 307 | Kaliumstannit | | kalium stannosum | $KHSnO_2$ | 190,8 | nur in Lösung bekannt, Lsg. zersetzt sich leicht | 62,2 Sn |
| 308 | Natriumstannit | | natrium stannosum | $NaHSnO_2$ | 174,7 | nur in Lösung bekannt, Lsg. zersetzt sich leicht | 67,9 Sn |
| 309 | **Zirkon**hydroxyd | | zirconium oxydatum hydricum | $Zr(OH)_4$ | 159,26 | weiß; swl: W.; | 57,3 Zr |
| 310 | Zirkonoxyd | Zirkondioxyd, -säure, -erde | zirconium oxydatum | $ZrO_2$ | 123,22 | weiß; l: $H_2SO_4$ heiß, konz., HF; nl:W., SS. | 74,03 Zr |

## Anorganische Säuren

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 311 | Cyanwasserstoffsäure | Blausäure | acidum hydrocyanicum | wß. Lsg. von HCN | HCN = 25,6 | fbl., wird v. Licht zersetzt; ∞ l:W., Al., Ae. | handelsüblich in 2 oder 10proz. Lsg. |

[1]) Technisches Produkt Zinnasche ist grau.

| Lfd. Nr. | Chemische Bezeichnung | Andere deutsche Bezeichnungen | Lateinischer Name | Chemische Formel | Molekulargewicht | Eigenschaften und Löslichkeit | %-Gehalt |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 312 | Fluorwasserstoffsäure | Flußsäure | acidum hydrofluoricum | wß. Lsg. von HF | HF = 20,01 | fbl., ätzend; ∞ l:W. | — |
| 313 | Borfluorwasserstoffsäure | Borflußsäure | acidum boro-hydrofluoricum | $HBF_4$ | 87,83 | — | — |
| 314 | Kieselfluorwasserstoffsäure | Kieselflußsäure | acidum hydrosilicofluoricum | $H_2SiF_6$ | 144,08 | — | — |
| 315 | Chlorwasserstoffsäure | Salzsäure | acidum hydrochloricum | HCl in wß. Lsg. | HCl = 36,47 | fbl., 1 Vol. W. löst bei 0°: 507, b. 60°: 339 Vol. HCl | Gehalt wß. Lsg. s. bes. Tabelle |
| 316 | Chlorsäure | | acidum chloricum | $HClO_3$ | 84,47 | fbl., fast geruchl. Fl., nur in Lsg. bekannt, mischbar mit W. | handelsübl. konz. $\varrho$ = 1,12—1,2 |
| 317 | Perchlorsäure | Überchlorsäure | acidum perchloricum | $HClO_4$ | 100,47 | fbl.; L 12°: 95,4 | — |
| 318 | Bromwasserstoffsäure | | acidum hydrobromicum | HBr in wß. Lsg. | HBr = 80,93 | konz. HBr-Lsg. wird durch Licht zersetzt; 1 Vol. W. löst 580 Vol. HBr bei 10° | Gehalt der handelsübl. Lsg. versch. |
| 319 | Bromsäure | | acidum bromicum | $HBrO_3$ | 128,93 | fbl., nur in Lsg. bis 50% bekannt: handelsüblich 15%, $\varrho$ = 1,12 = 15,5° Bé; fbl., geruchlos, zers. in W. | |
| 320 | Jodwasserstoffsäure | | acidum hydrojodicum | HJ in wß. Lsg. | HJ = 127,93 | fbl., gasf.; 1 Vol. W. löst bei 10° 425 Vol. HJ; l: Al. | — |
| 321 | Jodsäure | | acidum jodicum | $HJO_3$ | 175,93 | fbl., krist.; L 0°: 70,3; 100°: 80,3; wl: Al. | — |
| 322 | Salpetersäure | Scheidewasser[1]) | acidum nitricum | $HNO_3$ | 63,02 | fbl., fl.; ∞ l:W., zers. Ae; l:Al. | Gehalt wss. Lsg. s. bes. Tabelle |
| 323 | Schwefelsäure | | acidum sulfuricum | $H_2SO_4$ | 98,076 | fbl.; ∞ l:W., | Gehalt wss. Lsg. s. bes. Tabelle |

[1]) Königswasser ist ein Gemisch von 1 Tl. $HNO_3$ mit 2-4 Tl. HCl.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 324 | Dithionsäure | | | $H_2S_2O_6$ | 162,14 | — | — |
| 325 | Äthylschwefelsäure | | acidum aethylosulfuricum | $C_2H_5O \cdot SO_3H$ | 126,13 | — | — |
| 326 | Borsäure | Orthoborsäure | acidum boricum | $H_3BO_3$ | 61,84 | fbl., schuppige Blättchen; L 21°: 4,9; 100°: 28,1; l:Al., Glyc. | — |
| 327 | Orthophosphorsäure | Phosphorsäure | acidum phosphoricum | $H_3PO_4$ | 98,00 | fbl., hygroskop.; sl:W.; l:Al. | — |

**Organische Säuren**

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 328 | Ameisensäure | | acidum formicicum | HCOOH | 46,03 | klar, fbl., fl.; Kp. 101°, sl.:W.; l:Al., Ae. | — |
| 329 | Essigsäure | konz.: Eisessig | acidum aceticum | $CH_3COOH$ | 60,05 | fbl.; Kp. 118°; sl: W., Al., Ae. | — |
| 330 | Oxalsäure | Kleesäure | acidum oxalicum | $C_2O_4H_2 \cdot 2\,H_2O$ | 126,07 | fbl., verwitternd, krist.; l: W.; sl:Al. | — |
| 331 | Weinsäure | Dioxybernsteinsäure, Rechtsweinsäure, Weinsteinsäure | acidum tartaricum | $C_4H_6O_6$ | 150,09 | fbl. Kristalle, luftbeständig; L k. W.: 138; h.W.: 343; l:Al; wl: Ae; sl: Aceton | — |
| 332 | Milchsäure | α-Oxypropionsäure | acidum lacticum | $CH_3 \cdot CHOH \cdot COOH$ | 90,08 | klare Fl., fbl., geruchlos, hygroskop.; l:W., Al.; wl:Ae. | — |
| 333 | Citronensäure | | acidum citricum | $C_3H_4(OH)(COOH)_3 \cdot H_2O$ | 210,14 | fbl.; sl:W., Al.; l:Ae. | — |
| 334 | Benzoesäure | | acidum benzoicum | $C_6H_5COOH$ | 122,12 | fbl.; wl:W.; sl:Al., Ae. | — |
| 335 | Phenolsulfonsäure | | acidum phenolsulfonicum | $C_6H_4OHSO_3H$ | 174,17 | gelbliche Fl.; l:W., Al. | — |

**Verschiedene anorganische Verbindungen**

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 336 | Schwefelwasserstoff | | hydrogenium sulfuratum | $H_2S$ | 34,08 | fbl., gasf.; l:W., Al. | — |
| 337 | Schwefel-(4)-oxyd | Schwefeldioxyd, Schwefligsäureanhydrid | acidum sulfurosum anhydricum | $SO_2$ | 64,06 | fbl., gasf.; sl:W., Al. | — |
| 338 | Schwefelkohlenstoff | Kohlenstoffdisulfid | alcohol sulfuris od. carboneum sulfuratum | $CS_2$ | 76,13 | wasserhelle Fl.; Kp. 46°; L k. W.: 0,2; l: Al., Ae. | — |

| Lfd. Nr. | Chemische Bezeichnung | Andere deutsche Bezeichnungen | Lateinischer Name | Chemische Formel | Molekulargewicht | Eigenschaften und Löslichkeit | %-Gehalt |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 339 | Kieselsäureanhydrid | Kieselsäure | acidum silicicum | $SiO_2$ | 60,06 | fbl.; l: Alk., HF; nl:W., SS. | — |
| 340 | Wasserstoffperoxyd | Wasserstoffsuperoxyd | hydrogenium peroxydatum | $H_2O_2$ | 34,016 | fbl., fl.; ∞ l: W.; l:Ae. | |
| **Verschiedene organische Verbindungen** | | | | | | | |
| 341 | Äthylalkohol | Alkohol, Äthanol | alcohol (absolutus) | $C_2H_5OH$ | 46,07 | fbl.; Kp. 78°; sl:W., Ae. | — |
| 342 | Methylalkohol | Holzgeist | alcohol methylicus | $CH_3OH$ | 32,04 | fbl.; Kp. 65°; sl:W., Al., Ae. | — |
| 343 | Diäthyläther | Äther, Schwefeläther | aether (sulfuris) | $C_2H_5OC_2H_5$ | 74,12 | fbl.; Kp. 35°; wl:W. | — |
| 344 | Aceton | Dimethylketon, Essiggeist | acetonum | $CH_3COCH_3$ | 58,08 | fbl., brennbar; l:W., Al., Ae. | — |
| 345 | Glycerin | | glycerin | $C_3H_5(OH)_3$ | 92,1 | fbl., Kp. 290°; sl: W., Al.; nl: Ae. | — |
| 346 | Formaldehyd | Lsg. = Formalin | | HCHO | 30,02 | fl.; l:W., Al. | — |
| 347 | Perchloräthylen | Per, Tetrachloräthylen | aethylenum tetrachloratum | $Cl_2C = CCl_2$ | 165,85 | fbl.; Kp. 121°; l:Al., Ae. | — |
| 348 | Trichloräthylen | Tri | aethylenum trichloratum | $CCl_2 \cdot CHCl$ | 131,40 | fbl.; Kp. 87°. | — |
| 349 | Tetrachlorkohlenstoff | Tetrachlormethan, Kohlenstofftetrachlorid, Tetra | carboneum tetrachloratum | $CCl_4$ | 153,84 | Kp. 77°; L k. W.: 0,08; ∞ l: Al., Ae. | — |
| 350 | Phenol | Karbolsäure | phenolum, acidum carbolicum | $C_6H_5OH$ | 94,11 | fbl.; sl:W., Al., Ae. | — |
| 351 | Harnstoff | Carbamid | urea | $CO(NH_2)_2$ | 60,06 | fbl.; sl:W.; l:Al.; wl:Ae. | — |
| 352 | Thioharnstoff | Sulfoharnstoff, Thiocarbamid, Schwefelharnstoff | | $CS(NH_2)_2$ | 76,12 | fbl.; W: 9,1; l: h. Al.; wl:Ae. | — |

# 5. Tabellen.

## Tabelle 1.

## Maße und Gewichte.

### Metrische Maße.

Längenmaße.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Kilometer (km) = 1000 Meter (m) | | | |
| 1 | Meter (m) | = 10 Dezimeter (dm) | = 100 Zentimeter (cm) | = 1000 Millimeter (mm) |
| 0,1 | ,, | = 1 ,, | = 10 ,, | = 100 ,, |
| 0,01 | ,, | = 0,1 ,, | = 1 ,, | = 10 ,, |
| 0,001 | ,, | = 0,01 ,, | = 0,1 ,, | = 1 ,, |

1 Millimeter (mm) = 1000 Mikron (μ). 1 Mikron (μ) = 0,001 Millimeter (mm).

Flächenmaße.

1 Quadratmeter ($m^2$) = 100 Quadratdezimeter ($dm^2$) = 10000 Quadratzentimeter ($cm^2$) = 1000000 Quadratmillimeter ($mm^2$).

1 Quadratdezimeter ($dm^2$) = 100 Quadratzentimeter ($cm^2$) = 10000 Quadratmillimeter($mm^2$).

1 Quadratzentimeter ($cm^2$) = 100 Quadratmillimeter ($mm^2$).

Raummaße.

1 Kubikmeter ($m^3$) = 1000 Kubikdezimeter ($dm^3$) = 1000000 Kubikzentimeter ($cm^3$) = 1000000000 Kubikmillimeter ($mm^3$).

1 Kubikdezimeter ($dm^3$) = 1000 Kubikzentimeter ($cm^3$) = 1000000 Kubikmillimeter ($mm^3$).

1 Kubikzentimeter ($cm^3$) = 1000 Kubikmillimeter ($mm^3$).

1 Liter (l) = 10 Deziliter (dl) = 100 Zentiliter (cl) = 1000 Milliliter (ml).

1 Liter (l) = 1 Kubikdezimeter ($dm^3$) = 1000 Kubikzentimeter ($cm^3$).

Gewichte.

1 Tonne (t) = 1000 Kilogramm (kg).

1 Kilogramm (kg) = 1000 Gramm (g).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Gramm (g) | = 10 Dezigramm (dg) | = 100 Zentigramm (cg) | = 1000 Milligramm (mg) |
| 0,1 | ,, | = 1 ,, | = 10 ,, | = 100 ,, |
| 0,01 | ,, | = 0,1 ,, | = 1 ,, | = 10 ,, |
| 0,001 | ,, | = 0,01 ,, | = 0,1 ,, | = 1 ,, |

### Maß- und Gewichtssysteme von England und USA.

Längenmaße:

1 mile (mi) = 8 furlongs = 80 chains = 320 poles (rods) = 1760 yards

1 yard (yd) = 3 feet (ft) = 36 inches (in)

1 foot (ft) = 12 inches (in).

Metrische Werte:

England.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1 mile (mi) | = 1609,3149 m | 1 Meter (m) | = 3,28083 ft |
| 1 Kilometer (km) | = 0,62139 mi | 1 inch (in) | = 2,53995 cm |
| 1 yard (yd) | = 0,91438 m | 1 Zentimeter (cm) | = 0,39371 in |
| 1 Meter (m) | = 1,09361 yd | 1 inch (in) | = 25,39954 mm |
| 1 foot (ft) | = 0,30479 m | 1 Millimeter (mm) | = 0,03937 in. |

USA.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1 mile (mi) | = 1609,3472 m | 1 Meter (m) | = 3,28083 ft |
| 1 Kilometer (km) | = 0,62137 mi | 1 inch (in) | = 2,54001 cm |
| 1 yard (yd) | = 0,91440 m | 1 Zentimeter (cm) | = 0,39371 in |
| 1 Meter (m) | = 1,09361 yd | 1 inch (in) | = 25,4001 mm |
| 1 foot (ft) | = 0,30480 m | 1 Millimeter (mm) | = 0,03937 in |

### Flächenmaße.

1 square-mile = 640 acres = 2560 roods = 6400 chains = 102400 rods, poles, perches = 3097600 square-yards,

1 square-yard = 9 square-feet = 1296 square-inches,

1 square-foot = 144 square-inches.

Metrische Werte:

England.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1 square-mile (sq. mi.) | = 2,5899 km² | 1 square-foot (sq. ft.) | = 0,0929 m² |
| 1 Quadratkilometer (km²) | = 0,3861 sq. mi. | 1 Quadratmeter (m²) | = 10,764 sq. ft. |
| 1 square-yard (sq. yd.) | = 0,8361 m² | 1 square-inch (sq. in.) | = 6,4514 cm² |
| 1 Quadratmeter (m²) | = 1,1960 sq. yd. | 1 Quadratzentimeter (cm²) | = 0,1550 sq. in. |

USA.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1 square-mile (sq. mi.) | = 2,5900 km² | 1 square-foot (sq. ft.) | = 0,0929 m² |
| 1 Quadratkilometer (km²) | = 0,3861 sq. mi. | 1 Quadratmeter (m²) | = 10,764 sq. ft. |
| 1 square-yard (sq. yd.) | = 0,8361 m² | 1 square-inch (sq. in.) | = 6,4516 cm² |
| 1 Quadratmeter (m²) | = 1,196 sq. yd. | 1 Quadratzentimeter (cm²) | = 0,1550 sq. in. |

### Raummaße.

1 cubic yard (cb. yd. oder cu. yd.) = 27 cubic feet (cb. ft. oder cu. ft.) = 46656 cubic inches (cb. in. oder cu. in.).

1 cubic foot (cb. ft. oder cu. ft.) = 1728 cubic inches (cb. in. oder cu. in.)

1 gallon = 4 quarts = 8 pints = 32 gills = 128 liq. ounces (USA).

1 quart = 2 pints = 8 gills = 32 liq. ounces (USA.).

1 pint = 4 gills = 34,66 cubic inches.

(quarts und pints tragen in USA. die Bezeichnung liquid quarts bzw. liquid pints).

Metrische Werte:

England.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1 cubic yard (cb. yd.) | = 0,764553 m³ | 1 Liter (l) | = 0,220 gallon |
| 1 Kubikmeter (m³) | = 1,307954 cb. yd. | 1 quart | = 1,136 l |
| 1 cubic foot (cb. ft.) | = 0,028317 m³ | 1 Liter (l) | = 0,440 quart |
| 1 Kubikmeter (m³) | = 35,3148 cb. ft. | 1 pint | = 0,568 l |
| 1 cubic inch (cb. in.) | = 16,387 cm³ | 1 Liter (l) | = 1,75980 pints |
| 1 Kubikzentimeter (cm³) | = 0,0610 cb. in. | 1 gill | = 1,420 dl |
| 1 gallon | = 4,54596 l | 1 Deziliter (dl) | = 0,700 gill. |

USA.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1 cubic yard (cu. yd.) | = 0,7645 m³ | 1 gallon | = 3,78543 l |
| 1 Kubikmeter (m³) | = 1,3079 cu. yd. | 1 Liter (l) | = 0,26417 gallon |
| 1 cubic foot (cu. ft.) | = 0,02832 m³ | 1 liquid quart | = 0,94636 l |
| 1 Kubikmeter (m³) | = 35,314 cu. ft. | 1 Liter (l) | = 1,05668 liq. quarts. |
| 1 cubic inch (cu. in.) | = 16,3872 cm³ | 1 liquid ounce | = 29,574 cm³ |
| 1 Kubikzentimeter (cm³) | = 0,06103 cu. in. | 1 Kubikzentimeter (cm³) | = 0,03381 liq. ounce |

### Gewichte.

*a) Avoirdupoisgewicht (Handelsgewicht).*

1 ton (t) = 20 hundredweights (cwt.) = 80 quarters = 160 stones = 3240 pounds (lbs.)
1 pound (lb.) = 16 ounces = 7000 grains.
1 ounce (oz.) = 437,5 grains.

Metrische Werte für England und USA:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1 ton (t) | = 1016,0 kg | 1 ounce (oz.) | = 28,350 g |
| 1000 Kilogramm (kg) | = 0,9842 t | 1 Gramm (g) | = 0,03527 oz. |
| 1 pound (lb.) | = 0,45359 kg | 1 grain | = 0,0648 g |
| 1 Kilogramm (kg) | = 2,20462 lb. | 1 Gramm (g) | = 15,4324 grains. |

*b) Troy-Gewicht (vorwiegend Edelmetallgewicht).*

1 troy pound (troy lb.) = 12 troy ounces (troy oz.) = 240 pennyweights (dwt.) = 5760 grains
1 troy ounce (troy oz.) = 20 pennyweights = 480 grains.
1 pennyweight = 24 grains.

Metrische Werte:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1 troy pound (troy lb.) | = 0,373242 kg | 1 pennyweight (dwt.) | = 1,5552 g |
| 1 Kilogramm (kg) | = 2,67923 troy lbs. | 1 Gramm (g) | = 0,6430 dwt. |
| 1 troy ounce (troy oz.) | = 31,1035 g | 1 grain | = 0,06480 g |
| 1 Gramm (g) | = 0,03215 troy oz. | 1 Gramm (g) | = 15,432 grains. |

### Flüssigkeitsmaße.

1 gallon = 128 fluid ounces
1 fluid ounce (fl. oz.) = 29,573 cm³.

### Umrechnungsfaktoren für metrische und nicht metrische Werte.

1. Gramm pro Liter (g/l) · 0,134 = avoirdupois ounces per U.S. gallon (oz./gal.).
2. Avoirdupois ounces per U.S. gallon (oz./gal.) · 7,5 = Gramm pro Liter (g/l).
3. Gramm pro Liter (g/l) · 0,161 = avoirdupois ounces per British Imperial gallon (av. oz./Imp. gal.).
4. Avoirdupois ounces per Imperial gallon (av. oz./Imp. gal.) · 6,2 = Gramm pro Liter (g/l).
5. Gramm pro Liter (g/l) · 0,122 = troy ounces per gallon (tr. oz./gal.).
6. Troy ounces per gallon (tr. oz./gal.) · 8,2 = Gramm pro Liter (g/l).
7. Gramm pro Liter (g/l) · 0,148 = troy ounces per Imperial gallon (tr. oz./Imp. gal.).
8. Troy ounces per Imperial gallon (tr. oz./Imp. gal.) · 6,8 = Gramm pro Liter (g/l).
9. Gramm pro Liter (g/l) · 2,44 = pennyweights per U.S. gallon (dwt./gal.).
10. Pennyweights per U.S. gallon (dwt./gal.) · 0,41 = Gramm pro Liter (g/l).
11. Ampere pro Quadratdezimeter ($A/dm^2$) · 9,29 = Amperes per square foot (amp./sq. ft.).
12. Amperes per square foot (amp./sq. ft) · 0,108 = Ampere pro Quadratdezimeter ($A/dm^2$).
13. Ampere pro Quadratdezimeter ($A/dm^2$) · 0,0645 = Amperes per square inch (amp./sq.in.).
14. Amperes per square inch (amp./sq. in.) · 15,55 = Ampere pro Quadratdezimeter ($A/dm^2$).
15. Gramm pro Quadratdezimeter ($g/dm^2$) · 0,328 = ounces per square foot (oz./sq. ft.).
16. Ounces per square foot (oz./sq. ft.) · 3,04 = Gramm pro Quadratdezimeter ($g/dm^2$).
17. Kubikzentimeter pro Liter ($cm^3/l$) · 0,129 = fluid ounces per gallon (fl. oz./gal.).
18. Fluid ounces per gallon (fl. oz./gal.) · 7,7 = Kubikzentimeter pro Liter ($cm^3/l$).
19. Pounds per square foot (lbs./sq. ft.) · 4,88 = Kilogramm pro Quadratmeter ($kg/m^2$).
20. Kilogramm pro Quadratmeter ($kg/m^2$) · 0,205 = Pounds per square foot (lbs./sq. ft.).

## Tabelle 2.

## Umrechnung und Vergleich zwischen °Bé und spezifischem Gewicht.

| °Bé | spezifisches Gewicht schwerer als Wasser | spezifisches Gewicht leichter als Wasser | °Bé | spezifisches Gewicht schwerer als Wasser | spezifisches Gewicht leichter als Wasser |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 1,000 | — | 20 | 1,161 | 0,935 |
| 1 | 1,007 | — | 21 | 1,170 | 0,929 |
| 2 | 1,014 | — | 22 | 1,180 | 0,922 |
| 3 | 1,021 | — | 23 | 1,191 | 0,917 |
| 4 | 1,029 | — | 24 | 1,200 | 0,911 |
| 5 | 1,036 | — | 25 | 1,211 | 0,907 |
| 6 | 1,043 | — | 26 | 1,220 | 0,900 |
| 7 | 1,052 | — | 27 | 1,231 | 0,895 |
| 8 | 1,059 | — | 28 | 1,242 | 0,889 |
| 9 | 1,067 | — | 29 | 1,252 | 0,884 |
| 10 | 1,075 | 1,000 | 30 | 1,263 | 0,878 |
| 11 | 1,082 | 0,993 | 35 | 1,321 | 0,852 |
| 12 | 1,091 | 0,986 | 40 | 1,385 | 0,828 |
| 13 | 1,099 | 0,980 | 45 | 1,455 | 0,804 |
| 14 | 1,108 | 0,973 | 50 | 1,532 | 0,783 |
| 15 | 1,116 | 0,967 | 55 | 1,618 | 0,762 |
| 16 | 1,126 | 0,960 | 60 | 1,714 | 0,742 |
| 17 | 1,134 | 0,954 | 65 | 1,823 | 0,724 |
| 18 | 1,143 | 0,948 | 70 | 1,946 | 0,706 |
| 19 | 1,152 | 0,941 | 75 | 2,087 | 0,689 |

Umrechnung:

a) die Flüssigkeit ist schwerer als Wasser: spezifisches Gewicht $= \frac{144}{144 - °Bé}$,

b) die Flüssigkeit ist leichter als Wasser: spezifisches Gewicht $= \frac{144}{134 + °Bé}$.

## Tabelle 3.

## Vergleich der Temperatur-Maßsysteme.

Celsius: Wasser gefriert bei $\pm 0°$, kocht bei $+100°$ C

Réaumur: Wasser gefriert bei $\pm 0°$, kocht bei $+ 80°$ R

Fahrenheit: Wasser gefriert bei $+32°$, kocht bei $+212°$ F.

Umrechnung:

$$1.)\ x°\,C = \frac{x \cdot 4}{5}\,°R = \left(\frac{x \cdot 9}{5} + 32\right)\,°F$$

$$2.)\ x°\,R = \frac{x \cdot 5}{4}\,°C = \left(\frac{x \cdot 9}{4} + 32\right)\,°F$$

$$3.)\ x°\,F = (x-32) \cdot \frac{5}{9}\,°C = (x-32) \cdot \frac{4}{9}\,°R.$$

## Tabelle 4.

## Vergleich verschiedener Härtezahlen.

Vorbemerkung: Bei Benutzung der Tabelle ist zu beachten, daß die Werte je nach Art des Werkstoffes stark streuen[1]). Eine allgemein gültige Umrechnungstabelle kann aus diesem Grunde nicht aufgestellt werden. Die angegebenen Werte sind vielmehr nur größenordnungsmäßig als Vergleich aufzufassen.

| Vickers | Brinell | Rockwell C | Skleroskop | Mohs |
|---|---|---|---|---|
| 1224 | 780 | 72 | 106 | |
| 1116 | 745 | 70 | 102 | 8,5 |
| 1022 | 712 | 68 | 98 | |
| 941 | 682 | 66 | 94 | |
| 868 | 653 | 64 | 91 | |
| 804 | 627 | 62 | 87 | 8,0 |
| 746 | 601 | 60 | 84 | |
| 694 | 578 | 58 | 81 | |
| 650 | 555 | 56 | 78 | 7,5 |
| 606 | 534 | 54 | 76 | |
| 587 | 514 | 52 | 73 | |
| 551 | 495 | 50 | 71 | |
| 534 | 477 | 49 | 68 | |
| 502 | 461 | 48 | 66 | |
| 474 | 444 | 46 | 64 | 7,0 |
| 460 | 429 | 45 | 62 | |
| 435 | 415 | 43 | 61 | |
| 423 | 401 | 42 | 59 | |
| 401 | 388 | 41 | 57 | |
| 390 | 375 | 40 | 56 | 6,5 |
| 380 | 363 | 39 | 54 | |
| 361 | 352 | 38 | 53 | |
| 344 | 341 | 36 | 51 | |
| 334 | 331 | 35 | 50 | |
| 320 | 321 | 33 | 49 | |
| 311 | 311 | 32 | 47 | |
| 303 | 302 | 31 | 46 | 6,0 |
| 292 | 293 | 30 | 45 | |
| 285 | 285 | 29 | 44 | |
| 278 | 277 | 28 | 43 | |
| 270 | 269 | 27 | 42 | |
| 261 | 262 | 26 | 41 | |
| 255 | 255 | 25 | 40 | |
| 249 | 248 | 24 | 39 | 5,5 |
| 240 | 241 | 23 | 38 | |
| 235 | 235 | 21 | 37 | |
| 228 | 229 | 20 | 36 | |
| 222 | 223 | 19 | 35 | |
| 217 | 217 | 17 | 34 | |
| 213 | 212 | 15 | 34 | |
| 208 | 207 | 14 | 33 | |
| 201 | 201 | 13 | 32 | |
| 197 | 197 | 12 | 31 | |
| 192 | 192 | 11 | 30 | 5,0 |
| 186 | 187 | 9 | 30 | |

[1]) H. v. WEINGRABER: Metallwirtsch. 19 (1940) S. 255/6.

| Vickers | Brinell | Rockwell C | Skleroskop | Mohs |
|---|---|---|---|---|
| 183 | 183 | 8 | 29 | |
| 178 | 179 | 7 | 29 | |
| 174 | 174 | 6 | 28 | |
| 171 | 170 | 4 | 28 | |
| 166 | 167 | 3 | 27 | |
| 162 | 163 | 2 | 27 | |
| 159 | 159 | 1 | 26 | |
| 155 | 156 | 0 | 26 | |
| 152 | 152 | | 25 | |
| 149 | 149 | | 24 | 4,5 |
| 148 | 146 | | 24 | |
| 143 | 143 | | 24 | |
| 140 | 140 | | 23 | |
| 138 | 137 | | 23 | |
| 134 | 134 | | 23 | |
| 131 | 131 | | 22 | |
| 129 | 128 | | 22 | |
| 127 | 126 | | 22 | |
| 123 | 123 | | 21 | |
| 121 | 121 | | 21 | |
| 118 | 118 | | 21 | |
| 116 | 116 | | 20 | |
| 115 | 114 | | 20 | |
| 113 | 111 | | 20 | |
| 110 | 110 | | 20 | |
| 109 | 109 | | 19 | |
| 108 | 107 | | 19 | |

## Tabelle 5.

## Berechnung einiger Flächen und Körper.

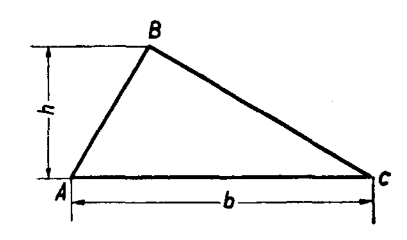
Vorbemerkung: Diese Formeln sollen als Hilfsmittel beim Berechnen der Oberfläche zu galvanisierender Werkstücke dienen; die Oberfläche ist deshalb in $dm^2$ angegeben. Der Vollständigkeit halber ist der Rauminhalt einiger Körper mit angeführt.

1. Dreieck

Flächeninhalt $F = \frac{b \cdot h}{2}$

Beispiel: $b = 200\,mm$, $h = 150\,mm$

$F = \frac{2 \cdot 1{,}5}{2} = 1{,}5\,dm^2$

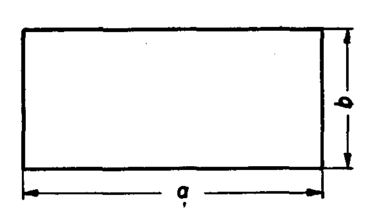



2. Rechteck

Oberfläche (Inhalt) $F = a \cdot b$

Beispiel: $a = 150\,mm$, $b = 300\,mm$

$F = 1{,}5 \cdot 3 = 4{,}5\,dm^2$



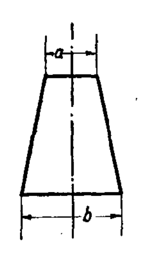

3. Trapez

Flächeninhalt $F = \frac{a + b}{2} \cdot h$

Beispiel: $a = 100\,mm$, $b = 200\,mm$

$h = 150\,mm$,

$F = \frac{1 \cdot 2}{2} \cdot 1{,}5 = 2{,}25\,dm^2$




4. Kreis

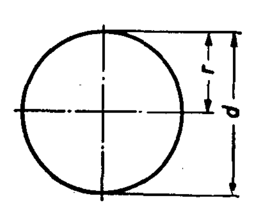
Umfang $U = 2 \cdot r \cdot \pi = d \cdot \pi$

Oberfläche (Inhalt) $F = r^2\,\pi = \frac{d^2\,\pi}{4}$

Beispiel: $r = 50\,mm$, $\pi = 3{,}1416$

$U = 3{,}1416\,dm$

$F = 0{,}5^2 \cdot 3{,}1416 = 0{,}25 \cdot 3{,}1416 = 0{,}785\,dm^2$

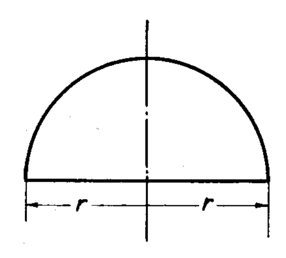


5. Halbkreis

Flächeninhalt $F = \frac{\pi r^2}{2}$

Beispiel: $r = 60$ mm, $\pi = 3{,}1416$

$F = \frac{3{,}1416 \cdot 0{,}36}{2} = 0{,}565$ dm²




6. Zylinder

Grundfläche siehe Kreis

Mantelfläche $M = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot h$

$= \pi \cdot d \cdot h$

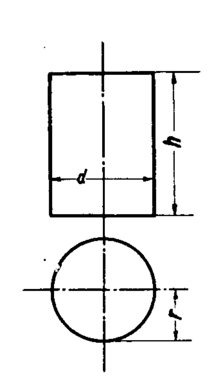
Rauminhalt $V = \pi \cdot r^2 \cdot h = \frac{d^2 \pi}{4} \cdot h$

Beispiel: $r = 50$ mm, $h = 200$ mm,

$M = 2 \cdot 0{,}5 \cdot 2 = 2$ dm²

$V = 0{,}5^2 \cdot 3{,}1416 \cdot 2 =$

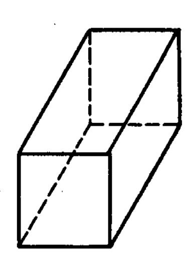
$0{,}25 \cdot 2 \cdot 3{,}1416 = 1{,}57$ dm³




7. Prisma

Oberfläche $O$ = Umfang × Höhe + doppelte Grundfläche

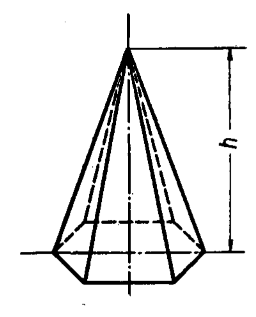
Rauminhalt $V$ = Länge × Breite × Höhe



8. Pyramide

Oberfläche $O$ = Summe der begrenzenden Dreiecke + Grundfläche

Rauminhalt $V = \frac{h}{3} \times$ Grundfläche



9. Kegel

Fläche des Kegel-Mantels

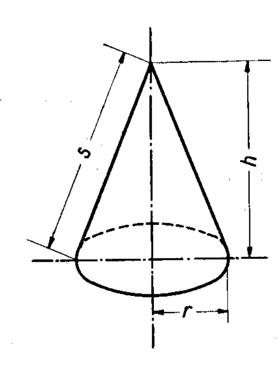
$M = \pi \cdot r \cdot s$

$= \pi \cdot r \sqrt{r^2 + h^2}$

Rauminhalt $V = \frac{h}{3} \cdot r^2 \pi$

Beispiel: $r = 50$ mm, $s = 100$ mm,

$F = 3{,}1416 \cdot 0{,}5 \cdot 1 = 1{,}57$ dm²




10. Kugel

Oberfläche $O = 4\pi \cdot r^2 = \pi \cdot d^2$

Rauminhalt $V = \frac{4}{3}\ \pi \cdot r^3 = \frac{\pi \cdot d^3}{6}$

Beispiel: $r = 60$ mm,

$O = 4 \cdot 3{,}1416 \cdot 0{,}36 = 4{,}5$ dm²

11. Kugelabschnitt bzw. -kappe

Mantelfläche $M = 2\pi \cdot r \cdot h = \frac{\pi}{4} \cdot (s^2 + 4h^2)$

Rauminhalt $V = \pi \cdot h^2 \cdot \left(r - \frac{h}{3}\right)$

$= \pi \cdot h \cdot \left(\frac{s^2}{8} - \frac{h^2}{6}\right)$

Beispiel: $r = 50$ mm, $h = 20$ mm,

$F = 2 \cdot 0{,}5 \cdot 3{,}1416 \cdot 0{,}2 = 0{,}6$ dm²

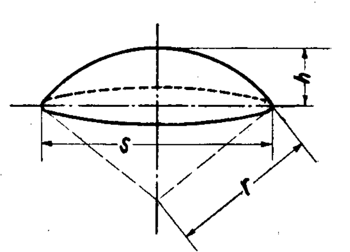


**Tabelle 6.**

## Atomgewichte 1940[1].

| Grundstoff (Element) | Symbol | Ordnungszahl | Atomgewicht |
|---|---|---|---|
| Aluminium | Al | 13 | 26,97 |
| Antimon | Sb | 51 | 121,76 |
| Argon | Ar | 18 | 39,944 |
| Arsen | As | 33 | 74,91 |
| Barium | Ba | 56 | 137,36 |
| Beryllium | Be | 4 | 9,02 |
| Blei | Pb | 82 | 207,21 |
| Bor | B | 5 | 10,82 |
| Brom | Br | 35 | 79,916 |
| Cadmium | Cd | 48 | 112,41 |
| Caesium | Cs | 55 | 132,91 |
| Calcium | Ca | 20 | 40,08 |
| Cassiopeium | Cp | 71 | 174,99 |
| Cer | Ce | 58 | 140,13 |
| Chlor | Cl | 17 | 35,457 |
| Chrom | Cr | 24 | 52,01 |
| Dysprosium | Dy | 66 | 162,46 |
| Eisen | Fe | 26 | 55,85 |
| Erbium | Er | 68 | 167,2 |
| Europium | Eu | 63 | 152,0 |
| Fluor | F | 9 | 19,00 |
| Gadolinium | Gd | 64 | 156,9 |
| Gallium | Ga | 31 | 69,72 |
| Germanium | Ge | 32 | 72,60 |
| Gold | Au | 79 | 197,2 |
| Hafnium | Hf | 72 | 178,6 |
| Helium | He | 2 | 4,003 |
| Holmium | Ho | 67 | 163,5 |
| Indium | In | 49 | 114,76 |
| Iridium | Ir | 77 | 193,1 |
| Jod | J | 53 | 126,92 |
| Kalium | K | 19 | 39,096 |
| Kobalt | Co | 27 | 58,94 |
| Kohlenstoff | C | 6 | 12,010 |
| Krypton | Kr | 36 | 83,7 |
| Kupfer | Cu | 29 | 63,57 |
| Lanthan | La | 57 | 138,92 |
| Lithium | Li | 3 | 6,940 |
| Magnesium | Mg | 12 | 24,32 |
| Mangan | Mn | 25 | 54,93 |
| Molybdän | Mo | 42 | 95,95 |
| Natrium | Na | 11 | 22,997 |
| Neodym | Nd | 60 | 144,27 |
| Neon | Ne | 10 | 20,183 |
| Nickel | Ni | 28 | 58,69 |
| Niob | Nb | 41 | 92,91 |
| Osmium | Os | 76 | 190,2 |

[1]) Nach dem Zehnten Bericht der Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie: Z. Elektrochem. 46 (1940) S. 326.

| Grundstoff (Element) | Symbol | Ordnungszahl | Atomgewicht |
|---|---|---|---|
| Palladium | Pd | 46 | 106,7 |
| Phosphor | P | 15 | 30,98 |
| Platin | Pt | 78 | 195,23 |
| Praseodym | Pr | 59 | 140,92 |
| Protactinium | Pa | 91 | 231 |
| Quecksilber | Hg | 80 | 200,61 |
| Radium | Ra | 88 | 226,05 |
| Radon | Rn | 86 | 222 |
| Rhenium | Re | 75 | 186,31 |
| Rhodium | Rh | 45 | 102,91 |
| Rubidium | Rb | 37 | 85,48 |
| Ruthenium | Ru | 44 | 101,7 |
| Samarium | Sm | 62 | 150,43 |
| Sauerstoff | O | 8 | 16,0000 |
| Scandium | Sc | 21 | 45,10 |
| Schwefel | S | 16 | 32,06 |
| Selen | Se | 34 | 78,96 |
| Silber | Ag | 47 | 107,880 |
| Silicium | Si | 14 | 28,06 |
| Stickstoff | N | 7 | 14,008 |
| Strontium | Sr | 38 | 87,63 |
| Tantal | Ta | 73 | 180,88 |
| Tellur | Te | 52 | 127,61 |
| Terbium | Tb | 65 | 159,2 |
| Thallium | Tl | 81 | 204,39 |
| Thorium | Th | 90 | 232,12 |
| Thulium | Tm | 69 | 169,4 |
| Titan | Ti | 22 | 47,90 |
| Uran | U | 92 | 238,07 |
| Vanadium | V | 23 | 50,95 |
| Wasserstoff | H | 1 | 1,0080 |
| Wismut | Bi | 83 | 209,00 |
| Wolfram | W | 74 | 183,92 |
| Xenon | X | 54 | 131,3 |
| Ytterbium | Yb | 70 | 173,04 |
| Yttrium | Y | 39 | 88,92 |
| Zink | Zn | 30 | 65,38 |
| Zinn | Sn | 50 | 118,70 |
| Zirkonium | Zr | 40 | 91,22 |

## Tabelle 7.
## Das Periodische System.

Links oben von jedem Element ist dessen Ordnungszahl, rechts unter ihm das Atomgewicht angegeben.

| Perioden | Reihen | Familien I Neben-gruppe | I Haupt-gruppe | II Neben-gruppe | II Haupt-gruppe | III Neben-gruppe | III Haupt-gruppe | IV Neben-gruppe | IV Haupt-gruppe | V Neben-gruppe | V Haupt-gruppe | VI Neben-gruppe | VI Haupt-gruppe | VII Neben-gruppe | VII Haupt-gruppe | VIII Neben-gruppe | VIII Hauptgruppe (0te Gruppe) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | | | | | | | | | | | | | | 1 Wasserstoff 1,008 | | 2 Helium 4,00 |
| 1. kleine Periode | 2 | | 3 Lithium 6,94 | | 4 Beryllium 9,02 | | 5 Bor 10,82 | | 6 Kohlenstoff 12,01 | | 7 Stickstoff 14,01 | | 8 Sauerstoff 16,000 | | 9 Fluor 19,00 | | 10 Neon 20,18 |
| 2. kleine Periode | 3 | | 11 Natrium 23,00 | | 12 Magnesium 24,32 | | 13 Aluminium 26,97 | | 14 Silicium 28,06 | | 15 Phosphor 30,98 | | 16 Schwefel 32,06 | | 17 Chlor 35,46 | | 18 Argon 39,94 |
| 1. große Periode | 4 | | 19 Kalium 39,10 | | 20 Calcium 40,08 | | 21 Scandium 45,10 | 22 Titan 47,90 | | 23 Vanadium 50,95 | | 24 Chrom 52,01 | | 25 Mangan 54,93 | | 26 Eisen 55,85; 27 Kobalt 58,94; 28 Nickel 58,69 | |
| | 5 | 29 Kupfer 63,57 | | 30 Zink 65,38 | | 31 Gallium 69,72 | | | 32 Germanium 72,60 | | 33 Arsen 74,91 | | 34 Selen 78,96 | | 35 Brom 79,92 | | 36 Krypton 83,7 |
| 2. große Periode | 6 | | 37 Rubidium 85,48 | | 38 Strontium 87,63 | | 39 Yttrium 88,92 | 40 Zirkonium 91,22 | | 41 Niob 92,9 | | 42 Molybdän 95,95 | | 43 Masurium 98(?) | | 44 Ruthenium 101,7; 45 Rhodium 102,9; 46 Palladium 106,7 | |
| | 7 | 47 Silber 107,88 | | 48 Cadmium 112,4 | | 49 Indium 114,8 | | | 50 Zinn 118,7 | | 51 Antimon 121,8 | | 52 Tellur 127,6 | | 53 Jod 126,9 | | 54 Xenon 131,3 |
| 3. große Periode | 8 | | 55 Cäsium 132,9 | | 56 Barium 137,4 | | 57 Lanthan 138,9 | 72 Hafnium 178,6 | | 73 Tantal 180,9 | | 74 Wolfram 183,9 | | 75 Rhenium 186,3 | | 76 Osmium 190,2; 77 Iridium 193,1; 78 Platin 195,2 | |
| | 9 | 79 Gold 197,2 | | 80 Quecksilber 200,6 | | 81 Thallium 204,4 | | | 82 Blei 207,2 | | 83 Wismut 209,0 | | 84 Polonium 210(?) | | 85 — | | 86 Radon 222 |
| 4. große Periode | 10 | | 87 — | | 88 Radium 226,1 | | 89 Aktinium 227(?) | 90 Thorium 232,1 | | 91 Protaktinium 231(?) | | 92 Uran 238,1 | | | | | |

*Lanthanide:* 58 Cer 140,1; 59 Praseodym 140,9; 60 Neodym 144,3; 61 Illinium —; 62 Samarium 150,4; 63 Europium 152,0; 64 Gadolinium 156,9; 65 Terbium 159,2; 66 Dysprosium 162,5; 67 Holmium 163,5; 68 Erbium 167,2; 69 Thulium 169,4; 70 Ytterbium 173,0; 71 Cassiopeium 175,0

## Tabelle 8.

## Fremdsprachliche Bezeichnungen einiger Elemente, aus denen die deutsche Bedeutung nicht ohne weiteres ersichtlich ist.

Vorbemerkung. Die Übersetzung von Fachausdrücken würde zu weit führen wegen der Reichhaltigkeit und der Verschiedenheit gleichartiger Ausdrücke in den einzelnen Sprachen. Es muß deshalb auf technische Wörterbücher verwiesen werden[1]).

| Symbol | deutsch | lateinisch | englisch | französisch | spanisch | italienisch |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ag | Silber | argentum | silver | argent | plata | argento |
| Au | Gold | aurum | gold | or | oro | oro |
| Bi | Wismut | bismutum | bismuth | bismuth | bismuto | bismuto |
| Cl | Chlor | chlorum | chlorine | chlore | cloro | cloro |
| Cu | Kupfer | cuprum | copper | cuivre | cobre | rame |
| Fe | Eisen | ferrum | iron | fer | hierro | ferro |
| H | Wasserstoff | hydrogenium | hydrogen | hydrogène | hidrógeno | idrogeno |
| Hg | Quecksilber | hydrargyrum | mercury | mercury | mercurio | mercurio |
| J | Jod | jodum | iodine | iode | yodo | jodo |
| K | Kalium | kalium | potassium | potassium | potasio | potassio |
| Mn | Mangan | manganum | manganese | manganèse | manganeso | manganese |
| N | Stickstoff | nitrogenium | nitrogen | nitrogène | nitrógeno | nitrogeno |
| Na | Natrium | natrium | sodium | sodium | sodio | sodio |
| Nb | Niob | niobium | columbium | | | |
| Ni | Nickel | niccolum | nickel | nickel | niquel | nichel |
| O | Sauerstoff | oxygenium | oxygen | oxygène | oxígeno | ossigeno |
| Pb | Blei | plumbum | lead | plomb | plomo | piombo |
| S | Schwefel | sulfur | sulphur | soufre | azufre | zolfo |
| Sb | Antimon | stibium | antimony | antimoine | antimonio | antimonio |
| Sn | Zinn | stannum | tin | étain | estaño | stagno |
| Sr | Strontium | strontium | strontium | strontium | estroncio | stronzio |
| W | Wolfram | wolframium | tungsten | tungstène (wolfram) | tungsteno (wolfram) | tungsteno |

## Tabelle 9.

## Eigenschaften einiger Metalle.

Vorbemerkung. In dieser Tabelle sind die Eigenschaften derjenigen Metalle zusammengestellt, die technisch bzw. galvanotechnisch wichtig sind, oder deren elektrolytische Abscheidung in diesem Buche behandelt ist. Bei der Auswahl der Eigenschaften war wieder die Bedeutung für die Zwecke der Galvanotechnik ausschlaggebend. Die Werte sind verschiedenen Quellen entnommen, vorwiegend dem Gmelin[2]) und Chemiker-Taschenbuch[3]), die Äquivalente der Arbeit von G. A. Roush[4]). Sie gelten bei einer Temperatur von 20°. Vor dem Doppelpunkt steht die Wertigkeit, für die das Äquivalent gilt.

Die Härtezahlen sind nach dem System Vickers eingesetzt, da sich diese Art der Härteprüfung für dünne Schichten, also galvanische Niederschläge, als besonders geeignet erwiesen hat[5]) und dabei ist, sich auch auf anderen Gebieten gegenüber den übrigen Systemen Boden zu erobern. Soweit nicht Angaben in Vickershärte vorlagen, sind sie aus anderen Maßsystemen nach Tabelle 4 umgerechnet worden, wobei zu beachten ist, daß die Werte der Vickershärte denen der Brinellhärte bis 300 gleich sind.

Der lineare Ausdehnungskoeffizient gibt die Ausdehnung in Bruchteilen der Gesamtlänge des betreffenden Stückes an. Der verschwindend kleine absolute Wert ist nicht das Wichtige. Von Bedeutung für die Galvanotechnik ist der Vergleich der Ausdehnungskoeffizienten von Grundmetall und Überzugsmetall bzw. Zwischenschichtmetall.

[1]) Z. Bsp. Schlomann (SV). — [2]) SV. — [3]) SV.
[4]) Trans. electrochem. Soc. 73 (1938) S. 285/98. — [5]) Näheres s. S. 1146.

**Tabelle 9.**

| Metall | Kurzzeichen | Wertigkeit | spez. Gewicht<br>g/cm³ | Schmelzpunkt<br>°C | Siedepunkt<br>°C | Härte (Vickers)<br>$H_V$<br>kg/mm² | Wärmeleitfähigkeit $k$<br>cal/cm · s · grad | spezifischer Widerstand<br>$\varrho$<br>$\Omega \cdot$ cm | elektrochem. Äquivalent<br>$Ae$<br>g/Ah | linearer Ausdehnungskoeffizient<br>$\alpha$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Aluminium . . . | Al | 3 | 2,70 | 660 | 2270 | 30—40 | 0,53 | $2{,}7 \cdot 10^{-6}$ | 3:0,33538 | $23 \cdot 10^{-6}$ |
| Antimon . . . . | Sb | 2, **3**, **5** | 6,69 | 630 | 1635 | — | 0,043 | $42 \cdot 10^{-6}$ | 5:0,90847<br>3:1,51411 | $13{,}6 \cdot 10^{-6}$ |
| Arsen . . . . . . | As | 2, **3**, **5** | 5,72 | 850 | sublimiert | — | — | — | 5:0,55891<br>3:0,93152 | — |
| Beryllium . . . . | Be | 2 | 1,86 | 1280 | 2970 | — | — | $18 \cdot 10^{-6}$ | 2:0,16825 | — |
| Blei . . . . . . | Pb | 2, 4 | 11,34 | 327,4 | 1525 | 7 | 0,084 | $21 \cdot 10^{-6}$ | 4:1,93253<br>2:3,86506 | $29{,}2 \cdot 10^{-6}$ |
| Cadmium . . . . | Cd | 2 | 8,64 | 321 | 765 | 20—30 | 0,22 | $7{,}6 \cdot 10^{-6}$ | 2:2,09677 | $30 \cdot 10^{-6}$ |
| Chrom . . . . . | Cr | 1, 2, **3**, 4, **6**, | 6,9—7,1 | 1550 | 2200 | über 650 | 0,65 | $15—25 \cdot 10^{-6}$ | 6:0,32338<br>3:0,64676<br>2:0,97013 | $8{,}1 \cdot 10^{-6}$ |
| Eisen . . . . . . | Fe | 1, **2**, **3**, 6, 8 | 7,87 | 1530 | ~3000 | 45—55 | 0,15—0,2 | $10 \cdot 10^{-6}$ | 3:0,69438<br>2:1,04158 | $12{,}5 \cdot 10^{-6}$ |
| Gallium . . . . . | Ga | 1, 2, **3** | 5,9 | 29,78 | 2300 | — | — | $57 \cdot 10^{-6}$ | 3:0,86698<br>2:1,30048 | $130 \cdot 10^{-6}$ |
| Germanium . . . | Ge | 2, **4** | 5,35 | 958,5 | — | — | — | — | 4:0,67710<br>2:1,35420 | — |
| Gold . . . . . . | Au | **1**, 2, **3** | 19,3 | 1063 | 2710 | 25 | 0,744 | $2{,}4 \cdot 10^{-6}$ | 3:2,45223<br>1:7,35668 | $14 \cdot 10^{-6}$ |
| Indium . . . . . | In | 1, 2, **3** | 7,3 | 155,4 | — | 1,2 | 0,02 | $9{,}1 \cdot 10^{-6}$ | 3:1,42707 | $41{,}7 \cdot 10^{-6}$ |
| Iridium . . . . . | Ir | 3, 4 | 22,4 | 2455 | ~4000 | 170 | 0,14 | $7—8 \cdot 10^{-6}$ | 4:1,80095<br>3:2,40124 | $6{,}6 \cdot 10^{-6}$ |
| Kobalt . . . . . | Co | **2**, 3 | 8,8 | 1490 | ~3100 | 130—180 | 0,13 | $8—9{,}7 \cdot 10^{-6}$ | 3:0,73287<br>2:1,09931 | $12{,}5 \cdot 10^{-6}$ |
| Kupfer . . . . . | Cu | 1,2 | 8,93 | 1083 | 2360 | ~50 | 0,93 | $1{,}7 \cdot 10^{-6}$ | 2:1,18576<br>1:2,37152 | $16{,}3 \cdot 10^{-6}$ |
| Magnesium . . . | Mg | 2 | 1,74 | 650 | 1097 | ~35 | 0,41 | $5{,}1 \cdot 10^{-6}$ | 2:0,45364 | $24{,}0 \cdot 10^{-6}$ |

| Metall | Kurzzeichen | Wertigkeit | spez. Gewicht g/cm³ | Schmelzpunkt °C | Siedepunkt °C | Härte (Vickers) $H_V$ kg/mm² | Wärmeleitfähigkeit $k$ cal/cm · s · grad | spezifischer Widerstand $\varrho$ Ω · cm | elektrochem. Äquivalent $Ae$ g/Ah | linearer Ausdehnungskoeffizient $\alpha$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Mangan . . . . . | Mn | 1, **2**, **3**, **4**, 5, **6**, **7** | 7,3 | 1250 | ~ 2000 | — | — | — | 7:0,29274<br>3:0,68305<br>2:1,02458 | — |
| Molybdän . . . . | Mo | 2, 3, 4, 5, 6 | 10,2 | ~2500 | ~5000 | 150—185 | 0,346 | $5{,}7 \cdot 10^{-6}$ | 6:0,59658<br>5:0,71590<br>4:0,89487<br>1:3,57948 | $5{,}0 \cdot 10^{-6}$ |
| Nickel. . . . . . | Ni | 1, **2**, **3** | 8,85 | 1450 | 2340 | ~180 | 0,142 | $7{,}2 \cdot 10^{-6}$ | 3:0,72982<br>2:1,09474 | $12{,}6 \cdot 10^{-6}$ |
| Niob . . . . . . | Nb | 1, 2, **3**, **4**, **5** | 8,5 | 1950 | ~3500 | ~450 | — | — | 5:0,69321<br>4:0,86652<br>3:1,14702 | $7{,}2 \cdot 10^{-6}$ |
| Osmium . . . . | Os | 2, 3, **4**, 6, 8 | 22,5 | ~2700 | ~4000 | 350 | — | $9{,}5 \cdot 10^{-6}$ | 4:1,77389<br>3:2,36518 | $6{,}6 \cdot 10^{-6}$ |
| Palladium . . . . | Pd | 1, **2**, 3, **4** | 11,9 | 1554 | ~2200 | — | — | $10{,}7 \cdot 10^{-6}$ | 4:0,99513<br>2:1,99026 | $11{,}8 \cdot 10^{-6}$ |
| Platin . . . . . | Pt | 2, 4 | 21,4 | 1773,5 | 4400 | 53—110 | — | $10{,}5 \cdot 10^{-6}$ | 4:1,82080<br>2:3,64160 | $8{,}9 \cdot 10^{-6}$ |
| Quecksilber . . . | Hg | 1, 2 | 13,55 | —38,8 | 357 | — | 0,025 | $95{,}8 \cdot 10^{-6}$ | 2:3,74195<br>1:7,48390 | $182 \cdot 10^{-6}$ |
| Rhenium . . . . | Re | 1, 2, 3, **4**, 5, **6**, **7** | 21,2 | ~3300 | — | — | — | $20 \cdot 10^{-6}$ | 7:0,99292<br>6:1,15840<br>4:1,73761 | — |
| Rhodium . . . . | Rh | 2, **3**, 4 | 12,4 | 1966 | ~3500 | 100—110 | 0,3 | $4{,}95 \cdot 10^{-6}$ | 4:0,95978<br>3:1,27971<br>2:1,91956 | $8{,}3 \cdot 10^{-6}$ |
| Ruthenium . . . | Ru | 1, 2, **3**, **4**, 5, **6**, **7**, **8** | 12,3 | ~2500 | ~3600 | 200 | — | $7{,}7 \cdot 10^{-6}$ | 4:0,94850<br>3:1,26466 | $7 \cdot 10^{-6}$ |

| Metall | Kurzzeichen | Wertigkeit | spez. Gewicht g/cm³ | Schmelzpunkt °C | Siedepunkt °C | Härte (Vickers) $H_V$ kg/mm² | Wärmeleitfähigkeit $k$ cal/cm · s · grad | spezifischer Widerstand $\varrho$ Ω · cm | elektrochem. Äquivalent $Ae$ g/Ah | linearer Ausdehnungskoeffizient $\alpha$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Selen . . . . . . | Se | 2, 4, 6 | 4,5 | 220 | 690 | — | — | — | 6:0,49094<br>4:0,73641<br>2:1,47283 | — |
| Silber . . . . . . | Ag | 1 | 10,5 | 960 | ~2000 | — | 1,006 | $1{,}6 \cdot 10^{-6}$ | 1:4,02454 | $18{,}5 \cdot 10^{-6}$ |
| Tantal . . . . . | Ta | 1, 2, 3, 4, **5** | 16,6 | ~3000 | ~4000 | 45—350 | — | $14{,}6 \cdot 10^{-6}$ | 5:1,34957<br>3:2,24928 | $6{,}5 \cdot 10^{-6}$ |
| Tellur . . . . . | Te | 2, 4, 6 | 6,24 | 452,0 | 1390 | — | — | $21 \cdot 10^{-6}$ | 6:0,79343<br>4:1,19015 | — |
| Thallium . . . . | Tl | 1,3 | 11,85 | 302,5 | 1457 | 3 | 0,093 | $18{,}3 \cdot 10^{-6}$ | 3:2,5420<br>1:7,6270 | $33{,}7 \cdot 10^{-6}$ |
| Thorium . . . . . | Th | 4 | 11,7 | 1842 | — | — | — | $18{,}6 \cdot 10^{-6}$ | 4:2,16485 | — |
| Titan . . . . . . | Ti | 2, 3, 4 | 4,5 | 1800 | 3000 | — | — | — | 4:0,44674<br>3:0,59565 | — |
| Uran . . . . . . | U | 1, 2, **3**, **4**, 5, **6** | 18,7 | 1800 | über 2500 | — | — | — | 6:1,48023<br>4:2,22034 | — |
| Vanadium . . . . | V | 1, 2, 3, 4, 5 | 5,8 | ~1750 | — | — | — | $26 \cdot 10^{-6}$ | 5:0,38015<br>4:0,47518<br>3:0,63358 | — |
| Wismut . . . . . | Bi | 3,5 | 9,78 | 271 | ~1450 | 7—9 | 0,02 | $120 \cdot 10^{-6}$ | 5:1,55938<br>3:2,59896 | $40 \cdot 10^{-6}$ |
| Wolfram . . . . | W | 2, 3, 4, 5, 6 | 19,3 | ~3350 | ~5000 | 650—800 | 0,35 | $5{,}5 \cdot 10^{-6}$ | 6:1,14354<br>5:1,37225<br>2:3,43063 | $4{,}4 \cdot 10^{-6}$ |
| Zink . . . . . . | Zn | 2 | 7,14 | 419,4 | 907 | 40—50 | 0,27 | $6 \cdot 10^{-6}$ | 2:1,21952 | $29 \cdot 10^{-6}$ |
| Zinn . . . . . . | Sn | 2, 4 | 7,28 | 231,8 | 2270 | 12 | 0,153 | $12{,}85 \cdot 10^{-6}$ | 4:1,10705<br>2:2,21409 | $27 \cdot 10^{-6}$ |
| Zirkon . . . . . | Zr | 4 | 6,53 | ~1900 | ~2900 | — | — | $40 \cdot 10^{-6}$ | 4:0,85076 | — |

## Tabelle 10.

## Elektrochemische Äquivalente.

(bei 100% Stromausbeute)

| Metalle | g/dm² für 0,1mm Schichtstärke = spez. Gew. | Wertigkeit | g/Ah | Dicke in mm für 1 Ah/dm² |
|---|---|---|---|---|
| Antimon | 6,7 | 3 | 1,514 | 0,0223 |
| Arsen | 5,7 | 3 | 0,932 | 0,0164 |
| Blei | 11,3 | 2 | 3,865 | 0,0342 |
| Cadmium | 8,6 | 2 | 2,097 | 0,0244 |
| Chrom | 7,1 | 6 | 0,323 | 0,0046 |
| Eisen | 7,9 | 2 | 1,042 | 0,0132 |
| Gold (cyanid. Bad) | 19,3 | 1 | 7,357 | 0,0381 |
| Gold (saures Bad) | 19,3 | 3 | 2,452 | 0,0127 |
| Kobalt | 8,8 | 2 | 1,099 | 0,0124 |
| Kupfer (cyanid. Bad) | 8,9 | 1 | 2,372 | 0,0267 |
| Kupfer (saures Bad) | 8,9 | 2 | 1,186 | 0,0133 |
| Nickel | 8,9 | 2 | 1,095 | 0,0126 |
| Platin | 21,4 | 4 | 1,821 | 0,0085 |
| Silber | 10,5 | 1 | 4,025 | 0,0383 |
| Zink | 7,1 | 2 | 1,2195 | 0,0172 |
| Zinn (saures Bad) | 7,3 | 2 | 2,214 | 0,0303 |
| Zinn (alkal. Bad) | 7,3 | 4 | 1,107 | 0,0152 |

## Tabelle 11.

## Schichtwachstum verschiedener galvanischer Niederschläge.

1. Nickel

(Stromausbeute ca. 95%, prakt. Absch.-Äquiv. 1,040 g/Ah)

| Galvanisierzeit | Stromdichte 0,3 A/dm² | | Stromdichte 0,5 A/dm² | | Stromdichte 1 A/dm² | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| min | Niederschlagsmenge g/m² | Schichtstärke mm | Niederschlagsmenge g/m² | Schichtstärke mm | Niederschlagsmenge g/m² | Schichtstärke mm |
| 5 | 2,60 | 0,00029 | 4,33 | 0,00049 | 8,66 | 0,00099 |
| 10 | 5,20 | 0,00059 | 8,67 | 0,00099 | 17,33 | 0,00197 |
| 15 | 7,80 | 0,00088 | 13,00 | 0,00147 | 26,00 | 0,00295 |
| 20 | 10,40 | 0,00118 | 17,33 | 0,00197 | 34,66 | 0,00390 |
| 25 | 13,00 | 0,00148 | 21,67 | 0,00246 | 43,32 | 0,00492 |
| 30 | 15,60 | 0,00177 | 26,00 | 0,00295 | 52,01 | 0,00590 |
| 45 | 23,40 | 0,00266 | 39,00 | 0,00443 | 77,98 | 0,00886 |
| 60 | 31,20 | 0,00354 | 52,00 | 0,00595 | 104,02 | 0,01181 |
| 75 | 39,00 | 0,00442 | 65,00 | 0,00748 | 130,03 | 9,0148 |
| 90 | 46,80 | 0,00531 | 78,01 | 0,0089 | 156,03 | 0,0177 |
| 120 | 62,40 | 0,0070 | 104,02 | 0,0118 | 208,04 | 0,0236 |
| 150 | 78,00 | 0,0089 | 130,03 | 0,0148 | 250,05 | 0,0295 |
| 180 | 93,60 | 0,0106 | 156,03 | 0,0177 | 312,06 | 0,0354 |

2. Kupfer (saures Bad)

(Stromausbeute 100%, prakt. Abscheid.-Äquiv. 1,186 g/Ah)

| Galvanisierzeit | Stromdichte 1 A/dm² | | Galvanisierzeit | Stromdichte 1 A/dm² | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Niederschlagsmenge | Schichtstärke | | Niederschlagsmenge | Schichtstärke |
| min | g/m² | mm | min | g/m² | mm |
| 5 | 9,883 | 0,00111 | 60 | 118,6 | 0,01332 |
| 10 | 19,77 | 0,00222 | 75 | 148,25 | 0,01665 |
| 15 | 29,65 | 0,00333 | 90 | 177,90 | 0,01998 |
| 20 | 39,53 | 0,00444 | 120 | 237,2 | 0,02665 |
| 25 | 49,42 | 0,00555 | 150 | 296,5 | 0,03330 |
| 30 | 59,30 | 0,00666 | 180 | 355,8 | 0,03996 |
| 45 | 88,95 | 0,00999 | 300 | 593,0 | 0,06660 |

3. Kupfer (cyanidisches Bad)

(Stromausbeute 75%, prakt. Abscheid.-Äquiv. 1,1780 g/Ah)

| Galvanisierzeit | Stromdichte 0,3 A/dm² | | Stromdichte 0,5 A/dm² | |
|---|---|---|---|---|
| | Niederschlagsmenge | Schichtstärke | Niederschlagsmenge | Schichtstärke |
| min | g/m² | mm | g/m² | mm |
| 5 | 4,45 | 0,0005 | 7,42 | 0,0008 |
| 10 | 8,90 | 0,0010 | 14,83 | 0,0017 |
| 15 | 13,35 | 0,0015 | 22,25 | 0,0025 |
| 20 | 17,80 | 0,0020 | 29,66 | 0,0033 |
| 25 | 22,25 | 0,0025 | 37,08 | 0,0042 |
| 30 | 26,70 | 0,0030 | 44,50 | 0,0050 |
| 45 | 40,05 | 0,0045 | 66,75 | 0,0075 |
| 60 | 53,40 | 0,0060 | 89,0 | 0,0100 |
| 75 | 66,75 | 0,0075 | 111,25 | 0,0125 |
| 90 | 80,10 | 0,0090 | 133,50 | 0,0150 |
| 120 | 106,80 | 0,0120 | 178,00 | 0,0200 |
| 150 | 133,50 | 0,0150 | 222,50 | 0,0250 |
| 180 | 160,2 | 0,0180 | 267,0 | 0,0300 |
| 300 | 267,0 | 0,0300 | 445,0 | 0,0500 |

4. Chrom.

(Stromausbeute bei 30—40° 10%, prakt. Abscheid.-Äquiv. 0,0323 g/Ah)

| Galvanisierzeit | Stromdichte 10 A/dm² | | Galvanisierzeit | Stromdichte 10 A/dm² | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Niederschlagsmenge | Schichtstärke | | Niederschlagsmenge | Schichtstärke |
| min | g/m² | mm | min | g/m² | mm |
| 1 | 0,538 | 0,00008 | 25 | 13,46 | 0,00208 |
| 2 | 1,077 | 0,00017 | 30 | 16,15 | 0,0025 |
| 3 | 1,62 | 0,00025 | 45 | 24,23 | 0,0037 |
| 5 | 2,69 | 0,00042 | 60 | 32,3 | 0,0050 |
| 10 | 5,38 | 0,00083 | 120 | 64,6 | 0,0100 |
| 15 | 8,08 | 0,00125 | 480 | 258,4 | 0,0400 |
| 20 | 10,77 | 0,00166 | 1440 | 775,2 | 0,1200 |

5. Zink (alkalisches Bad).

(Stromausbeute 95%, prakt. Abscheid.-Äquiv. 1,1586 g/Ah)

| Galvanisierzeit | Stromdichte 1 A/dm² | | Galvanisierzeit | Stromdichte 1 A/dm² | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Niederschlagsmenge | Schichtstärke | | Niederschlagsmenge | Schichtstärke |
| min | g/m² | mm | min | g/m² | mm |
| 5 | 9,655 | 0,00136 | 30 | 57,93 | 0,0081 |
| 10 | 19,31 | 0,0027 | 45 | 86,89 | 0,0122 |
| 15 | 28,96 | 0,0041 | 60 | 115,86 | 0,0163 |
| 20 | 38,62 | 0,0054 | 120 | 131,72 | 0,0326 |
| 25 | 48,27 | 0,0068 | | | |

6. Cadmium.

(Stromausbeute 95%, prakt. Abscheid.-Äquiv. 1,992 g/Ah)

| Galvanisierzeit | Stromdichte 1 A/dm² | | Galvanisierzeit | Stromdichte 1 A/dm² | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Niederschlagsmenge | Schichtstärke | | Niederschlagsmenge | Schichtstärke |
| min | g/m² | mm | min | g/m² | mm |
| 5 | 16,6 | 0,0019 | 30 | 99,6 | 0,0115 |
| 10 | 33,2 | 0,0038 | 45 | 149,4 | 0,0172 |
| 15 | 49,8 | 0,0057 | 60 | 199,2 | 0,0230 |
| 20 | 66,4 | 0,0077 | 120 | 398,4 | 0,0460 |
| 25 | 83,0 | 0,0095 | | | |

## Tabelle 12.

### Niederschlagsgewicht — Schichtstärke.

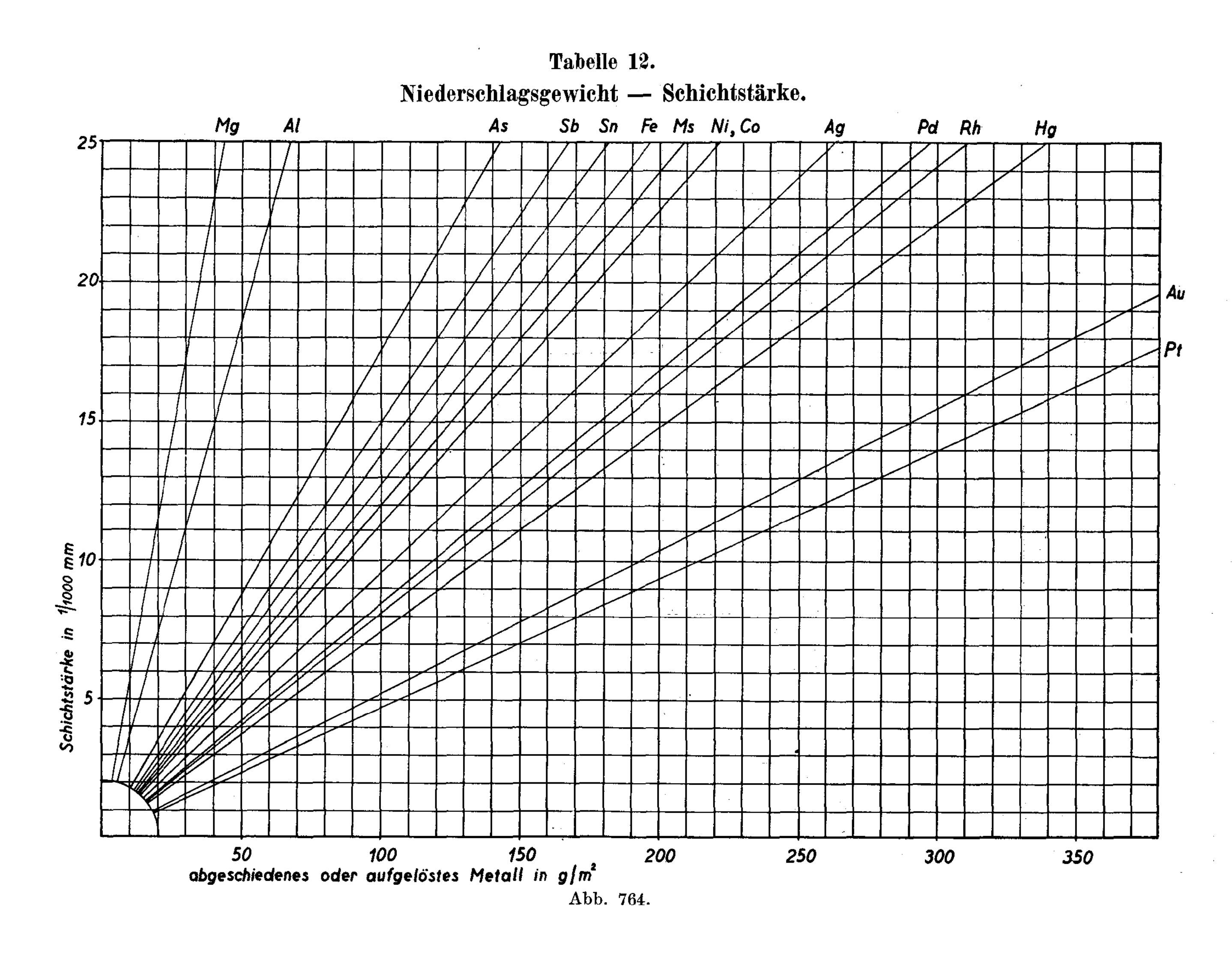



Abb. 764.

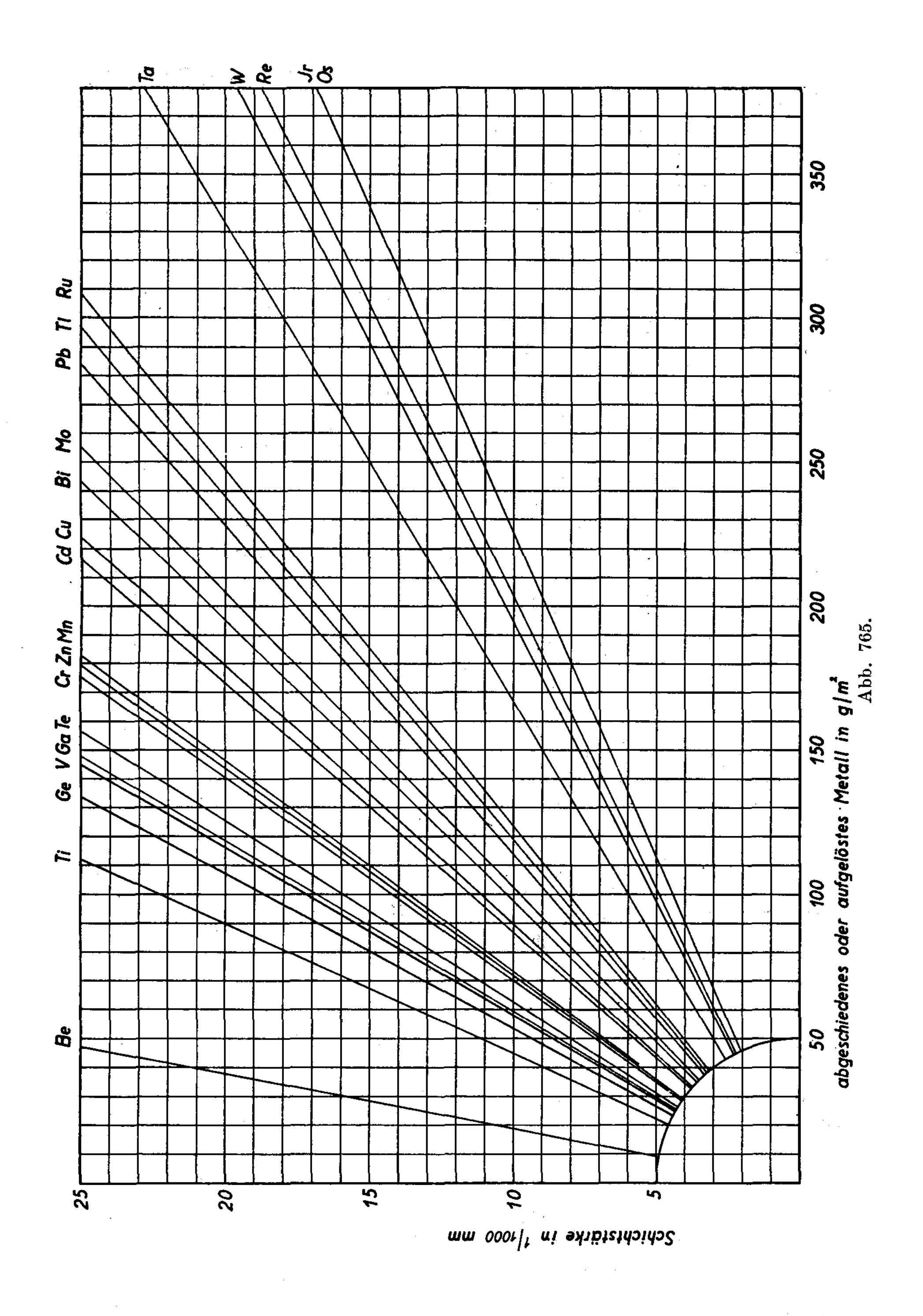

Ta
W
Re
Jr
Os
Ru
Tl
Pb
Mo
Bi
Cd Cu
Cr Zn Mn
Ge V Ga Te
Ti
Be
350
300
250
200
150
100
50
abgeschiedenes oder aufgelöstes Metall in g/m²
25
20
15
10
5
Schichtstärke in 1/1000 mm

Abb. 765.

## Tabelle 13.

## Spezifisches Gewicht und Prozentgehalt einiger Säuren und Basen[1][2].

a) Ammoniak.

| Spez. Gewicht | $NH_3$ % | 1 l enthält g $NH_3$ | Spez. Gewicht | $NH_3$ % | 1 l enthält g $NH_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1,000 | 0,00 | 0,0 | 0,940 | 15,63 | 146,8 |
| 0,998 | 0,45 | 4,5 | 0,938 | 16,22 | 152,0 |
| 0,996 | 0,91 | 9,1 | 0,936 | 16,82 | 157,3 |
| 0,994 | 1,37 | 13,6 | 0,934 | 17,42 | 162,6 |
| 0,992 | 1,84 | 18,2 | 0,932 | 18,03 | 167,9 |
| 0,990 | 2,31 | 22,8 | 0,930 | 18,64 | 173,2 |
| 0,986 | 3,30 | 32,5 | 0,926 | 19,87 | 183,8 |
| 0,982 | 4,30 | 42,2 | 0,922 | 21,12 | 194,6 |
| 0,980 | 4,80 | 47,0 | 0,920 | 21,75 | 199,9 |
| 0,974 | 6,30 | 61,3 | 0,914 | 23,68 | 216,2 |
| 0,970 | 7,31 | 70,8 | 0,910 | 24,99 | 227,2 |
| 0,968 | 7,82 | 75,6 | 0,908 | 25,65 | 232,7 |
| 0,966 | 8,33 | 80,4 | 0,906 | 26,31 | 238,2 |
| 0,964 | 8,84 | 85,1 | 0,904 | 26,98 | 243,7 |
| 0,962 | 9,37 | 90,1 | 0,902 | 27,65 | 249,2 |
| 0,960 | 9,91 | 95,1 | 0,900 | 28,33 | 254,7 |
| 0,958 | 10,47 | 100.2 | 0,898 | 29,01 | 260,3 |
| 0,954 | 11,60 | 110,6 | 0,894 | 30,37 | 271,3 |
| 0,952 | 12,17 | 115,8 | 0,892 | 31,05 | 276,7 |
| 0,950 | 12,74 | 120,9 | 0,890 | 31,75 | 282,3 |
| 0,948 | 13,31 | 126,1 | 0,888 | 32,50 | 288,3 |
| 0,946 | 13,88 | 131,2 | 0,886 | 33,25 | 294,3 |
| 0,944 | 14,46 | 136,4 | 0,884 | 34,10 | 301,2 |
| 0,942 | 15,04 | 141,4 | 0,882 | 34,95 | 308,0 |

b) Kalilauge und Natronlauge.

| Spez. Gewicht | °Bé | Kalilauge | | Natronlauge | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 100 g enthalten g KOH | 1 l enthält g KOH | 100 g enthalten g NaOH | 1 l enthält g NaOH |
| 1,007 | 1 | 0,9 | 9 | 0,59 | 6,0 |
| 1,014 | 2 | 1,7 | 17 | 1,20 | 12,0 |
| 1,022 | 3 | 2,6 | 26 | 1,85 | 18,9 |
| 1,029 | 4 | 3,5 | 36 | 2,50 | 25,7 |
| 1,037 | 5 | 4,5 | 46 | 3,15 | 32,6 |
| 1,045 | 6 | 5,6 | 58 | 3,79 | 39,6 |
| 1,052 | 7 | 6,4 | 67 | 4,50 | 47,3 |
| 1,060 | 8 | 7,4 | 78 | 5,20 | 55,0 |
| 1,067 | 9 | 8,2 | 88 | 5,86 | 62,5 |
| 1,075 | 10 | 9,2 | 99 | 6,58 | 70,7 |
| 1,083 | 11 | 10,1 | 109 | 7,30 | 79,1 |
| 1,091 | 12 | 10,9 | 119 | 8,07 | 88,0 |
| 1,100 | 13 | 12,0 | 132 | 8,78 | 96,6 |
| 1,108 | 14 | 12,9 | 143 | 9,50 | 105,3 |

[1]) Auszug aus den entspr. Tabellen im Chemiker-Taschenbuch (SV.).
[2]) Chemisch reine Stoffe; Temperatur 15°.

b) Kalilauge und Natronlauge (Fortsetzung).

| Spez. Gewicht | °Bé | Kalilauge 100 g enthalten g KOH | Kalilauge 1 l enthält g KOH | Natronlauge 100 g enthalten g NaOH | Natronlauge 1 l enthält g NaOH |
|---|---|---|---|---|---|
| 1,116 | 15 | 13,8 | 153 | 10,30 | 114,9 |
| 1,125 | 16 | 14,8 | 167 | 11,06 | 124,4 |
| 1,134 | 17 | 15,7 | 178 | 11,90 | 134,9 |
| 1,142 | 18 | 16,5 | 188 | 12,69 | 145,0 |
| 1,152 | 19 | 17,6 | 203 | 13,50 | 155,5 |
| 1,162 | 20 | 18,6 | 216 | 14,35 | 166,7 |
| 1,171 | 21 | 19,5 | 228 | 15,15 | 177,4 |
| 1,180 | 22 | 20,5 | 242 | 16,00 | 188,8 |
| 1,190 | 23 | 21,4 | 255 | 16,91 | 201,2 |
| 1,200 | 24 | 22,4 | 269 | 17,81 | 213,7 |
| 1,210 | 25 | 23,3 | 282 | 18,71 | 226,4 |
| 1,220 | 26 | 24,2 | 295 | 19,65 | 239,7 |
| 1,231 | 27 | 25,1 | 309 | 20,60 | 253,6 |
| 1,241 | 28 | 26,1 | 324 | 21,55 | 267,4 |
| 1,252 | 29 | 27,0 | 338 | 22,50 | 281,7 |
| 1,263 | 30 | 28,0 | 353 | 23,50 | 296,8 |
| 1,274 | 31 | 28,9 | 368 | 24,48 | 311,9 |
| 1,285 | 32 | 29,8 | 385 | 25,50 | 327,7 |
| 1,297 | 33 | 30,7 | 398 | 26,58 | 344,7 |
| 1,308 | 34 | 31,8 | 416 | 27,65 | 361,7 |
| 1,320 | 35 | 32,7 | 432 | 28,83 | 380,6 |
| 1,332 | 36 | 33,7 | 449 | 30,00 | 399,6 |
| 1,345 | 37 | 34,9 | 469 | 31,20 | 419,6 |
| 1,357 | 38 | 35,9 | 487 | 32,50 | 441,0 |
| 1,370 | 39 | 36,9 | 506 | 33,73 | 462,1 |
| 1,383 | 40 | 37,8 | 522 | 35,00 | 484,1 |
| 1,397 | 41 | 38,9 | 543 | 36,36 | 507,9 |
| 1,410 | 42 | 39,9 | 563 | 37,65 | 530,9 |
| 1,424 | 43 | 40,9 | 582 | 39,06 | 556,2 |
| 1,438 | 44 | 42,1 | 605 | 40,47 | 582,0 |
| 1,453 | 45 | 43,4 | 631 | 42,02 | 610,6 |
| 1,468 | 46 | 44,6 | 655 | 43,58 | 639,8 |
| 1,483 | 47 | 45,8 | 679 | 45,16 | 669,7 |
| 1,498 | 48 | 47,1 | 706 | 46,73 | 700,0 |
| 1,514 | 49 | 48,3 | 731 | 48,41 | 732,9 |
| 1,530 | 50 | 49,4 | 756 | 50,10 | 766,5 |
| 1,546 | 51 | 50,6 | 779 | | |
| 1,563 | 52 | 51,9 | 811 | | |
| 1,580 | 53 | 53,2 | 840 | | |
| 1,597 | 54 | 54,5 | 870 | | |
| 1,615 | 55 | 55,9 | 902 | | |
| 1,634 | 56 | 57,5 | 940 | | |

c) Salzsäure.

| Spez. Gewicht | °Bé | 100 g enthalten g HCl | 1 l enthält kg HCl | Spez. Gewicht | °Bé | 100 g enthalten g HCl | 1 l enthält kg HCl |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,000 | 0,0 | 0,16 | 0,0016 | 1,115 | 14,9 | 22,86 | 0,255 |
| 1,005 | 0,7 | 1,15 | 0,012 | 1,120 | 15,4 | 23,82 | 0,267 |
| 1,010 | 1,4 | 2,14 | 0,022 | 1,125 | 16,0 | 24,78 | 0,279 |
| 1,015 | 2,1 | 3,12 | 0,032 | 1,130 | 16,5 | 25,75 | 0,291 |
| 1,020 | 2,7 | 4,13 | 0,042 | 1,135 | 17,1 | 26,70 | 0,302 |
| 1,025 | 3,4 | 5,15 | 0,053 | 1,140 | 17,7 | 27,66 | 0,315 |
| 1,030 | 4,1 | 6,15 | 0,063 | 1,1425 | 18,0 | 28,14 | 0,321 |
| 1,035 | 4,7 | 7,15 | 0,074 | 1,145 | 18,3 | 28,61 | 0,328 |
| 1,040 | 5,4 | 8,16 | 0,085 | 1,150 | 18,8 | 29,57 | 0,340 |
| 1,045 | 6.0 | 9,16 | 0,096 | 1,152 | 19,0 | 29,95 | 0,345 |
| 1,050 | 6,7 | 10,17 | 0,107 | 1,155 | 19,3 | 30,55 | 0,353 |
| 1,055 | 7,4 | 11,18 | 0,118 | 1,160 | 19,8 | 31,52 | 0,366 |
| 1,060 | 8,0 | 12,19 | 0,129 | 1,163 | 20,0 | 32,10 | 0,373 |
| 1,065 | 8,7 | 13,19 | 0,140 | 1,165 | 20,3 | 32,49 | 0,379 |
| 1,070 | 9,4 | 14,17 | 0,152 | 1,170 | 20,9 | 33,46 | 0,391 |
| 1,075 | 10,0 | 15,16 | 0,163 | 1,171 | 21,0 | 33,65 | 0,394 |
| 1,080 | 10,6 | 16,15 | 0,174 | 1,175 | 21,4 | 34,42 | 0,404 |
| 1,085 | 11,2 | 17,13 | 0,186 | 1,180 | 22,0 | 35,39 | 0,418 |
| 1,090 | 11,9 | 18,11 | 0,197 | 1,185 | 22,5 | 36,31 | 0,430 |
| 1,095 | 12,4 | 19,06 | 0,209 | 1,190 | 23,0 | 37,23 | 0,443 |
| 1,100 | 13,0 | 20,01 | 0,220 | 1,195 | 23,5 | 38,16 | 0,456 |
| 1,105 | 13,6 | 20,97 | 0,232 | 1,200 | 24,0 | 39,11 | 0,469 |
| 1,110 | 14,2 | 21,92 | 0,243 | | | | |

d) Salpetersäure.

| Spez. Gewicht | °Bé | 100 g enthalten g $HNO_3$ | 1 l enthält kg $HNO_3$ | Spez. Gewicht | °Bé | 100 g enthalten g $HNO_3$ | 1 l enthält kg $HNO_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,000 | 0 | 0,10 | 0,001 | 1,115 | 14,9 | 19,45 | 0,217 |
| 1,005 | 0,7 | 1,00 | 0,010 | 1,120 | 15,4 | 20,23 | 0,227 |
| 1,010 | 1,4 | 1,90 | 0,019 | 1,125 | 16,0 | 21,00 | 0,236 |
| 1,015 | 2,1 | 2,80 | 0,028 | 1,130 | 16,5 | 21,77 | 0,246 |
| 1,020 | 2,7 | 3,70 | 0,038 | 1,135 | 17,1 | 22,54 | 0,256 |
| 1,025 | 3,4 | 4,60 | 0,047 | 1,140 | 17,7 | 23,31 | 0,266 |
| 1,030 | 4,1 | 5,50 | 0,057 | 1,145 | 18,3 | 24,08 | 0,276 |
| 1,035 | 4,7 | 6,38 | 0,066 | 1,150 | 18,8 | 24,84 | 0,286 |
| 1,040 | 5,4 | 7,26 | 0,075 | 1,155 | 19,3 | 25,60 | 0,296 |
| 1,045 | 6,0 | 8,13 | 0,085 | 1,160 | 19,8 | 26,36 | 0,306 |
| 1,050 | 6,7 | 8,99 | 0,094 | 1,165 | 20,3 | 27,12 | 0,316 |
| 1,055 | 7,4 | 9,84 | 0,104 | 1,170 | 20,9 | 27,88 | 0,326 |
| 1,060 | 8,0 | 10,68 | 0,113 | 1,175 | 21,4 | 28,63 | 0,336 |
| 1,065 | 8,7 | 11,51 | 0,123 | 1,180 | 22,0 | 29,38 | 0,347 |
| 1,070 | 9,4 | 12,33 | 0,132 | 1,185 | 22,5 | 30,13 | 0,357 |
| 1,075 | 10,0 | 13,15 | 0,141 | 1,190 | 23,0 | 30,88 | 0,367 |
| 1,080 | 10,6 | 13,95 | 0,151 | 1,195 | 23,5 | 31,62 | 0,378 |
| 1,085 | 11,2 | 14,74 | 0,160 | 1,200 | 24,0 | 32,36 | 0,388 |
| 1,090 | 11,9 | 15,53 | 0,169 | 1,205 | 24,5 | 33,09 | 0,399 |
| 1,095 | 12,4 | 16,32 | 0,179 | 1,210 | 25,0 | 33,82 | 0,409 |
| 1,100 | 13,0 | 17,11 | 0,188 | 1,215 | 25,5 | 34,55 | 0,420 |
| 1,105 | 13,6 | 17,89 | 0,198 | 1,220 | 26,0 | 35,28 | 0,430 |
| 1,110 | 14,2 | 18,67 | 0,207 | 1,225 | 26,4 | 36,03 | 0,441 |

| Spez. Gewicht | °Bé | 100 g enthalten g $HNO_3$ | 1 l enthält kg $HNO_3$ | Spez. Gewicht | °Bé | 100 g enthalten g $HNO_3$ | 1 l enthält kg $HNO_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,230 | 26,9 | 36,78 | 0,452 | 1,415 | 42,3 | 68,63 | 0,971 |
| 1,235 | 27,4 | 37,53 | 0,463 | 1,420 | 42,7 | 69,80 | 0,991 |
| 1,240 | 27,9 | 38,29 | 0,475 | 1,425 | 43,1 | 70,98 | 1,011 |
| 1,245 | 28,4 | 39,05 | 0,486 | 1,430 | 43,4 | 72,17 | 1,032 |
| 1,250 | 28,8 | 39,82 | 0,498 | 1,435 | 43,8 | 73,39 | 1,053 |
| 1,255 | 29,3 | 40,58 | 0,509 | 1,440 | 44,1 | 74,68 | 1,075 |
| 1,260 | 29,7 | 41,34 | 0,521 | 1,445 | 44,4 | 75,98 | 1,098 |
| 1,265 | 30,2 | 42,10 | 0,533 | 1,450 | 44,8 | 77,28 | 1,121 |
| 1,270 | 30,6 | 42,87 | 0,544 | 1,455 | 45,1 | 78,60 | 1,144 |
| 1,275 | 31,1 | 43,64 | 0,556 | 1,460 | 45,4 | 79,98 | 1,168 |
| 1,280 | 31,5 | 44,41 | 0,568 | 1,465 | 45,8 | 81,42 | 1,193 |
| 1,285 | 32,0 | 45,18 | 0,581 | 1,470 | 46,1 | 82,90 | 1,219 |
| 1,290 | 32,4 | 45,95 | 0,593 | 1,475 | 46,4 | 84,45 | 1,246 |
| 1,295 | 32,8 | 46,72 | 0,605 | 1,480 | 46,8 | 86,05 | 1,274 |
| 1,300 | 33,3 | 47,49 | 0,617 | 1,485 | 47,1 | 87,70 | 1,302 |
| 1,305 | 33,7 | 48,26 | 0,630 | 1,490 | 47,4 | 89,60 | 1,335 |
| 1,310 | 34,2 | 49,07 | 0,643 | 1,495 | 47,8 | 91,60 | 1,369 |
| 1,315 | 34,6 | 49,89 | 0,656 | 1,500 | 48,1 | 94,09 | 1,411 |
| 1,320 | 35,0 | 50,71 | 0,669 | 1,501 | — | 94,60 | 1,420 |
| 1,325 | 35,4 | 51,53 | 0,683 | 1,502 | — | 95,08 | 1,428 |
| 1,330 | 35,8 | 52,37 | 0,697 | 1,503 | — | 95,55 | 1,436 |
| 1,3325 | 36,0 | 52,80 | 0,704 | 1,504 | — | 96,00 | 1,444 |
| 1,335 | 36,2 | 53,22 | 0,710 | 1,505 | 48,4 | 96,39 | 1,451 |
| 1,340 | 36,6 | 54,07 | 0,725 | 1,506 | — | 96,76 | 1,457 |
| 1,345 | 37,0 | 54,93 | 0,739 | 1,507 | — | 97,13 | 1,464 |
| 1,350 | 37,4 | 55,79 | 0,753 | 1,508 | 48,5 | 97,50 | 1,470 |
| 1,355 | 37,8 | 56,66 | 0,768 | 1,509 | — | 97,84 | 1,476 |
| 1,360 | 38,2 | 57,57 | 0,783 | 1,510 | 48,7 | 98,10 | 1,481 |
| 1,365 | 38,6 | 58,48 | 0,798 | 1,511 | — | 98,32 | 1,486 |
| 1,370 | 39,0 | 59,39 | 0,814 | 1,512 | — | 98,53 | 1,490 |
| 1,375 | 39,4 | 60,30 | 0,829 | 1,513 | — | 98,73 | 1,494 |
| 1,380 | 39,8 | 61,27 | 0,846 | 1,514 | — | 98,90 | 1,497 |
| 1,3833 | 40,0 | 61,92 | 0,857 | 1,515 | 49,0 | 99,07 | 1,501 |
| 1,385 | 40,1 | 62,24 | 0,862 | 1,516 | — | 99,21 | 1,504 |
| 1,390 | 40,5 | 63,23 | 0,879 | 1,517 | — | 99,34 | 1,507 |
| 1,395 | 40,8 | 64,25 | 0,896 | 1,518 | — | 99,46 | 1,510 |
| 1,400 | 41,2 | 65,30 | 0,914 | 1,519 | — | 99,57 | 1,512 |
| 1,405 | 41,6 | 66,40 | 0,933 | 1,520 | 49,4 | 99,67 | 1,515 |
| 1,410 | 42,0 | 67,50 | 0,952 | | | | |

e) Schwefelsäure.

| Spez. Gewicht | °Bé | 100 g enthalten g $H_2SO_4$ | 1 l enthält kg $H_2SO_4$ | Spez. Gewicht | °Bé | 100 g enthalten g $H_2SO_4$ | 1 l enthält kg $H_2SO_4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,000 | 0 | 0,09 | 0,001 | 1,040 | 5,4 | 5,96 | 0,062 |
| 1,005 | 0,7 | 0,95 | 0,009 | 1,045 | 6,0 | 6,67 | 0,071 |
| 1,010 | 1,4 | 1,57 | 0,016 | 1,050 | 6,7 | 7,37 | 0,077 |
| 1,015 | 2,1 | 2,30 | 0,023 | 1,055 | 7,4 | 8,07 | 0,085 |
| 1,020 | 2,7 | 3,03 | 0,031 | 1,060 | 8,0 | 8,77 | 0,093 |
| 1,025 | 3,4 | 3,76 | 0,039 | 1,065 | 8,7 | 9,47 | 0,102 |
| 1,030 | 4,1 | 4,49 | 0,046 | 1,070 | 9,4 | 10,19 | 0,109 |
| 1,035 | 4,7 | 5,23 | 0,054 | 1,075 | 10,0 | 10,90 | 0,117 |

| Spez. Gewicht | °Bé | 100 g enthalten g $H_2SO_4$ | 1 l enthält kg $H_2SO_4$ | Spez. Gewicht | °Bé | 100 g enthalten g $H_2SO_4$ | 1 l enthält kg $H_2SO_4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,080 | 10,6 | 11,60 | 0,125 | 1,340 | 36,6 | 43,74 | 0,586 |
| 1,085 | 11,2 | 12,30 | 0,133 | 1,345 | 37,0 | 44,28 | 0,596 |
| 1,090 | 11,9 | 12,99 | 0,142 | 1,350 | 37,4 | 44,82 | 0,605 |
| 1,095 | 12,4 | 13,67 | 0,150 | 1,355 | 37,8 | 45,35 | 0,614 |
| 1,100 | 13,0 | 14,35 | 0,158 | 1,360 | 38,2 | 45,88 | 0,624 |
| 1,105 | 13,6 | 15,03 | 0,166 | 1,365 | 38,6 | 46,41 | 0,633 |
| 1,110 | 14,2 | 15,71 | 0,175 | 1,370 | 39,0 | 46,94 | 0,643 |
| 1,115 | 14,9 | 16,36 | 0,183 | 1,375 | 39,4 | 47,47 | 0,653 |
| 1,120 | 15,4 | 17,01 | 0,191 | 1,380 | 39,8 | 48,00 | 0,662 |
| 1,125 | 16,0 | 17,66 | 0,199 | 1,385 | 40,1 | 48,53 | 0,672 |
| 1,130 | 16,5 | 18,31 | 0,207 | 1,390 | 40,5 | 49,06 | 0,682 |
| 1,135 | 17,1 | 18,96 | 0,215 | 1,395 | 40,8 | 49,59 | 0,692 |
| 1,140 | 17,7 | 19,61 | 0,223 | 1,400 | 41,2 | 50,11 | 0,702 |
| 1,145 | 18,3 | 20,26 | 0,231 | 1,405 | 41,6 | 50,63 | 0,711 |
| 1,150 | 18,8 | 20,91 | 0,239 | 1,410 | 42,0 | 51,15 | 0,721 |
| 1,155 | 19,3 | 21,55 | 0,248 | 1,415 | 42,3 | 51,66 | 0,730 |
| 1,160 | 19,8 | 22,19 | 0,257 | 1,420 | 42,7 | 52,15 | 0,740 |
| 1,165 | 20,3 | 22,83 | 0,266 | 1,425 | 43,1 | 52,63 | 0,750 |
| 1,170 | 20,9 | 23,47 | 0,275 | 1,430 | 43,4 | 53,11 | 0,759 |
| 1,175 | 21,4 | 24,12 | 0,283 | 1,435 | 43,8 | 53,39 | 0,769 |
| 1,180 | 22,0 | 24,76 | 0,292 | 1,440 | 44,1 | 54,07 | 0,779 |
| 1,185 | 22,5 | 25,40 | 0,301 | 1,445 | 44,4 | 54,55 | 0,789 |
| 1,190 | 23,0 | 26,04 | 0,310 | 1,450 | 44,8 | 55,03 | 0,798 |
| 1,195 | 23,5 | 26,68 | 0,319 | 1,455 | 45,1 | 55,50 | 0,808 |
| 1,200 | 24,0 | 27,32 | 0,328 | 1,460 | 45,4 | 55,97 | 0,817 |
| 1,205 | 24,5 | 27,95 | 0,337 | 1,465 | 45,8 | 56,43 | 0,827 |
| 1,210 | 25,0 | 28,58 | 0,346 | 1,470 | 46,1 | 56,90 | 0,837 |
| 1,215 | 25,5 | 29,21 | 0,355 | 1,475 | 46,4 | 57,37 | 0,846 |
| 1,220 | 26,0 | 29,84 | 0,364 | 1,480 | 46,8 | 57,83 | 0,856 |
| 1,225 | 26,4 | 30,48 | 0,273 | 1,485 | 47,1 | 58,28 | 0,865 |
| 1,230 | 26,9 | 31,11 | 0,382 | 1,490 | 47,4 | 58,74 | 0,876 |
| 1,235 | 27,4 | 31,70 | 0,391 | 1,495 | 47,8 | 59,22 | 0,885 |
| 1,240 | 27,9 | 32,28 | 0,400 | 1,500 | 48,1 | 59,70 | 0,896 |
| 1,245 | 28,4 | 32,86 | 0,409 | 1,505 | 48,4 | 60,18 | 0,906 |
| 1,250 | 28,8 | 33,43 | 0,418 | 1,510 | 48,7 | 60,65 | 0,916 |
| 1,255 | 29,3 | 34,00 | 0,426 | 1,515 | 49,0 | 61,12 | 0,926 |
| 1,260 | 29,7 | 34,57 | 0,435 | 1,520 | 49,4 | 61,59 | 0,936 |
| 1,265 | 30,2 | 35,14 | 0,444 | 1,525 | 49,7 | 62,06 | 0,946 |
| 1,270 | 30,6 | 35,71 | 0,454 | 1,530 | 50,0 | 62,53 | 0,957 |
| 1,275 | 31,1 | 36,29 | 0,462 | 1,535 | 50,3 | 63,00 | 0,967 |
| 1,280 | 31,5 | 36,87 | 0,472 | 1,540 | 50,6 | 63,43 | 0,977 |
| 1,285 | 32,0 | 37,45 | 0,481 | 1,545 | 50,9 | 63,85 | 0,987 |
| 1,290 | 32,4 | 38,03 | 0,490 | 1,550 | 51,2 | 64,26 | 0,996 |
| 1,295 | 32,8 | 38,61 | 0,500 | 1,555 | 51,5 | 64,67 | 1,006 |
| 1,300 | 33,3 | 39,19 | 0,510 | 1,560 | 51,8 | 65,20 | 1,017 |
| 1,305 | 33,7 | 39,77 | 0,519 | 1,565 | 52,1 | 65,65 | 1,027 |
| 1,310 | 34,2 | 40,35 | 0,529 | 1,570 | 52,4 | 66,09 | 1,038 |
| 1,315 | 34,6 | 40,93 | 0,538 | 1,575 | 52,7 | 66,53 | 1,048 |
| 1,320 | 35,0 | 41,50 | 0,548 | 1,580 | 53,0 | 66,95 | 1,058 |
| 1,325 | 35,4 | 42,08 | 0,557 | 1,585 | 53,3 | 67,40 | 1,068 |
| 1,330 | 35,8 | 42,66 | 0,567 | 1,590 | 53,6 | 67,83 | 1,078 |
| 1,335 | 36,2 | 43,20 | 0,577 | 1,595 | 53,9 | 68,26 | 1,089 |

| Spez. Gewicht | °Bé | 100 g enthalten g $H_2SO_4$ | 1 l enthält kg $H_2SO_4$ | Spez. Gewicht | °Bé | 100 g enthalten g $H_2SO_4$ | 1 l enthält kg $H_2SO_4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,600 | 54,1 | 68,70 | 1,099 | 1,735 | 61,1 | 80,24 | 1,392 |
| 1,605 | 54,4 | 69,13 | 1,110 | 1,740 | 61,4 | 80,68 | 1,404 |
| 1,610 | 54,7 | 69,56 | 1,120 | 1,745 | 61,6 | 81,12 | 1,416 |
| 1,615 | 55,0 | 70,00 | 1,131 | 1,750 | 61,8 | 81,56 | 1,427 |
| 1,620 | 55,2 | 70,42 | 1,141 | 1,755 | 62,1 | 82,00 | 1,439 |
| 1,625 | 55,5 | 70,85 | 1,151 | 1,760 | 62,3 | 82,44 | 1,451 |
| 1,630 | 55,8 | 71,27 | 1,162 | 1,765 | 62,5 | 83,01 | 1,465 |
| 1,635 | 56,0 | 71,70 | 1,172 | 1,770 | 62,8 | 83,51 | 1,478 |
| 1,640 | 56,3 | 72,12 | 1,182 | 1,775 | 63,0 | 84,02 | 1,491 |
| 1,645 | 56,6 | 72,55 | 1,193 | 1,780 | 63,2 | 84,50 | 1,504 |
| 1,650 | 56,9 | 72,96 | 1,204 | 1,785 | 63,5 | 85,10 | 1,519 |
| 1,655 | 57,1 | 73,40 | 1,215 | 1,790 | 63,7 | 85,70 | 1,534 |
| 1,660 | 57,4 | 73,81 | 1,225 | 1,795 | 64,0 | 86,30 | 1,549 |
| 1,665 | 57,7 | 74,24 | 1,236 | 1,800 | 64,2 | 86,92 | 1,564 |
| 1,670 | 57,9 | 74,66 | 1,246 | 1,805 | 64,4 | 87,60 | 1,581 |
| 1,675 | 58,2 | 75,08 | 1,259 | 1,810 | 64,6 | 88,30 | 1,598 |
| 1,680 | 58,4 | 75,50 | 1,268 | 1,815 | 64,8 | 89,16 | 1,618 |
| 1,685 | 58,7 | 75,94 | 1,278 | 1,820 | 65,0 | 90,05 | 1,639 |
| 1,690 | 58,9 | 76,38 | 1,289 | 1,822 | 65,1 | 90,40 | 1,647 |
| 1,695 | 59,2 | 76,76 | 1,301 | 1,824 | 65,2 | 90,80 | 1,656 |
| 1,700 | 59,5 | 77,17 | 1,312 | 1,826 | 65,3 | 91,25 | 1,666 |
| 1,705 | 59,7 | 77,60 | 1,323 | 1,828 | 65,4 | 91,70 | 1,676 |
| 1,710 | 60,0 | 78,04 | 1,343 | 1,831 | 65,5 | 92,43 | 1,692 |
| 1,715 | 60,2 | 78,48 | 1,346 | 1,833 | 65,6 | 92,97 | 1,704 |
| 1,720 | 60,4 | 78,92 | 1,357 | 1,835 | 65,7 | 93,56 | 1,717 |
| 1,725 | 60,6 | 79,36 | 1,369 | 1,838 | 65,8 | 94,60 | 1,739 |
| 1,730 | 60,9 | 79,80 | 1,381 | 1,840 | 65,9 | 95,60 | 1,759 |

## Tabelle 14.
## Dauer des Patentschutzes in verschiedenen Staaten.

| Die Patentdauer beträgt in | Jahre | Gerechnet vom Tage der | Verlängerung möglich um Jahre |
|---|---|---|---|
| Amerika (USA.) | 17 | Erteilung | |
| Argentinien | Nach Antrag 5, 10, 15 | Erteilung | |
| Australien | 16 | Anmeldung[1] | 10 |
| Belgien | 20 | Anmeldung | |
| Dänemark | 15 | Erteilung | |
| Deutschland | 18 | v. dem auf die Anmeldung folgenden Tage | |
| England | 16 | Anmeldung[1] | 5–10 |
| Finnland | 20 | Anmeldung | |
| Frankreich | 15 | Anmeldung | |
| Italien | 18 | Anmeldung | |
| Japan | 15 | Bekanntmachung der Anmeldung | 3–10 |
| Kanada | 18 bzw. 17, Stichtag = Anm. Dat. 1. 8. 35 | Erteilung | |
| Niederlande | 18 | Erteilung | 5 |
| Norwegen | 17 | Anmeldung | |
| Österreich | 18 | Bekanntmachung der Anmeldung | |
| Polen | 15 | Erteilung | |
| Portugal | 15 | Ausstellung der Patenturkunde | |
| Rußland | 15 | Erteilung | |
| Schweden | 17 | Anmeldung | |
| Schweiz | 15[2] | Anmeldung | |
| Spanien | 20 | Ausstellung der Patenturkunde | |
| Tschechoslowakei | 15 | Bekanntmachung der Anmeldung | |
| Ungarn | 20 | Anmeldung | |

[1]) Bzw. vom Tage der ältesten Priorität an.
[2]) Für chemische Verfahren zur Herstellung von Arzneimitteln 10 Jahre.

## Tabelle 15.

## Potenzen, Wurzeln, natürliche Logarithmen, Kreisumfänge und -inhalte.

| $n$ | $n^2$ | $n^3$ | $\sqrt{n}$ | $\sqrt[3]{n}$ | $\ln n$ | $\frac{1000}{n}$ | $\pi n$ | $\frac{\pi n^2}{4}$ | $n$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 | 1 | 1,0000 | 1,0000 | 0,0000 | 1000,000 | 3,142 | 0,7854 | 1 |
| 2 | 4 | 8 | 1,4142 | 1,2599 | 0,6931 | 500,000 | 6,283 | 3,1416 | 2 |
| 3 | 9 | 27 | 1,7321 | 1,4422 | 1,0986 | 333,333 | 9,425 | 7,0686 | 3 |
| 4 | 16 | 64 | 2,0000 | 1,5874 | 1,3863 | 250,000 | 12,566 | 12,5664 | 4 |
| 5 | 25 | 125 | 2,2361 | 1,7100 | 1,6094 | 200,000 | 15,708 | 19,6350 | 5 |
| 6 | 36 | 216 | 2,4495 | 1,8171 | 1,7918 | 166,667 | 18,850 | 28,2743 | 6 |
| 7 | 49 | 343 | 2,6458 | 1,9129 | 1,9459 | 142,857 | 21,991 | 38,4845 | 7 |
| 8 | 64 | 512 | 2,8284 | 2,0000 | 2,0794 | 125,000 | 25,133 | 50,2655 | 8 |
| 9 | 81 | 729 | 3,0000 | 2,0801 | 2,1972 | 111,111 | 28,274 | 63,6173 | 9 |
| 10 | 100 | 1000 | 3,1623 | 2,1544 | 2,3026 | 100,000 | 31,416 | 78,5398 | 10 |
| 11 | 121 | 1331 | 3,3166 | 2,2240 | 2,3979 | 90,9091 | 34,558 | 95,0332 | 11 |
| 12 | 144 | 1728 | 3,4641 | 2,2894 | 2,4849 | 83,3333 | 37,699 | 113,097 | 12 |
| 13 | 169 | 2197 | 3,6056 | 2,3513 | 2,5649 | 76,9231 | 40,841 | 132,732 | 13 |
| 14 | 196 | 2744 | 3,7417 | 2,4101 | 2,6391 | 71,4286 | 43,982 | 153,938 | 14 |
| 15 | 225 | 3375 | 3,8730 | 2,4662 | 2,7081 | 66,6667 | 47,124 | 176,715 | 15 |
| 16 | 256 | 4096 | 4,0000 | 2,5198 | 2,7726 | 62,5000 | 50,265 | 201,062 | 16 |
| 17 | 289 | 4913 | 4,1231 | 2,5713 | 2,8332 | 58,8235 | 53,407 | 226,980 | 17 |
| 18 | 324 | 5832 | 4,2426 | 2,6207 | 2,8904 | 55,5556 | 56,549 | 254,469 | 18 |
| 19 | 361 | 6859 | 4,3589 | 2,6684 | 2,9444 | 52,6316 | 59,690 | 283,529 | 19 |
| 20 | 400 | 8000 | 4,4721 | 2,7144 | 2,9957 | 50,0000 | 62,832 | 314,159 | 20 |
| 21 | 441 | 9261 | 4,5826 | 2,7589 | 3,0445 | 47,6190 | 65,973 | 346,361 | 21 |
| 22 | 484 | 10648 | 4,6904 | 2,8020 | 3,0910 | 45,4545 | 69,115 | 380,133 | 22 |
| 23 | 529 | 12167 | 4,7958 | 2,8439 | 3,1355 | 43,4783 | 72,257 | 415,476 | 23 |
| 24 | 576 | 13824 | 4,8990 | 2,8845 | 3,1781 | 41,6667 | 75,398 | 452,389 | 24 |
| 25 | 625 | 15625 | 5,0000 | 2,9240 | 3,2189 | 40,0000 | 78,540 | 490,874 | 25 |
| 26 | 676 | 17576 | 5,0990 | 2,9625 | 3,2581 | 38,4615 | 81,681 | 530,929 | 26 |
| 27 | 729 | 19683 | 5,1962 | 3,0000 | 3,2958 | 37,0370 | 84,823 | 572,555 | 27 |
| 28 | 784 | 21952 | 5,2915 | 3,0366 | 3,3322 | 35,7143 | 87,965 | 615,752 | 28 |
| 29 | 841 | 24389 | 5,3852 | 3,0723 | 3,3673 | 34,4828 | 91,106 | 660,520 | 29 |
| 30 | 900 | 27000 | 5,4772 | 3,1072 | 3,4012 | 33,3333 | 94,248 | 706,858 | 30 |
| 31 | 961 | 29791 | 5,5678 | 3,1414 | 3,4340 | 32,2581 | 97,389 | 754,768 | 31 |
| 32 | 1024 | 32768 | 5,6569 | 3,1748 | 3,4657 | 31,2500 | 100,531 | 804,248 | 32 |
| 33 | 1089 | 35937 | 5,7446 | 3,2075 | 3,4965 | 30,3030 | 103,673 | 855,299 | 33 |
| 34 | 1156 | 39304 | 5,8310 | 3,2396 | 3,5264 | 29,4118 | 106,814 | 907,920 | 34 |
| 35 | 1225 | 42875 | 5,9161 | 3,2711 | 3,5553 | 28,5714 | 109,956 | 962,113 | 35 |
| 36 | 1296 | 46656 | 6,0000 | 3,3019 | 3,5835 | 27,7778 | 113,097 | 1017,88 | 36 |
| 37 | 1369 | 50653 | 6,0828 | 3,3322 | 3,6109 | 27,0270 | 116,239 | 1075,21 | 37 |
| 38 | 1444 | 54872 | 6,1644 | 3,3620 | 3,6376 | 26,3158 | 119,381 | 1134,11 | 38 |
| 39 | 1521 | 59319 | 6,2450 | 3,3912 | 3,6636 | 25,6410 | 122,522 | 1194,59 | 39 |
| 40 | 1600 | 64000 | 6,3246 | 3,4200 | 3,6889 | 25,0000 | 125,66 | 1256,64 | 40 |
| 41 | 1681 | 68921 | 6,4031 | 3,4482 | 3,7136 | 24,3902 | 128,81 | 1320,25 | 41 |
| 42 | 1764 | 74088 | 6,4807 | 3,4760 | 3,7377 | 23,8095 | 131,95 | 1385,44 | 42 |
| 43 | 1849 | 79507 | 6,5574 | 3,5034 | 3,7612 | 23,2558 | 135,09 | 1452,20 | 43 |
| 44 | 1936 | 85184 | 6,6332 | 3,5303 | 3,7842 | 22,7273 | 138,23 | 1520,53 | 44 |
| 45 | 2025 | 91125 | 6,7082 | 3,5569 | 3,8067 | 22,2222 | 141,37 | 1590,43 | 45 |
| 46 | 2116 | 97336 | 6,7823 | 3,5830 | 3,8286 | 21,7391 | 144,51 | 1661,90 | 46 |
| 47 | 2209 | 103823 | 6,8557 | 3,6088 | 3,8501 | 21,2766 | 147,65 | 1734,94 | 47 |
| 48 | 2304 | 110592 | 6,9282 | 3,6342 | 3,8712 | 20,8333 | 150,80 | 1809,56 | 48 |
| 49 | 2401 | 117649 | 7,0000 | 3,6593 | 3,8918 | 20,4082 | 153,94 | 1885,74 | 49 |
| 50 | 2500 | 125000 | 7,0711 | 3,6840 | 3,9120 | 20,0000 | 157,08 | 1963,50 | 50 |

$\ln 10^{\pm 1} = \pm 2{,}3026$, $\ln 10^{\pm 2} = \pm 4{,}6052$, $\ln 10^{\pm 3} = \pm 6{,}9078$,
$\ln 10^{\pm 4} = \pm 9{,}2103$, $\ln 10^{\pm 5} = \pm 11{,}5129$, $\ln 10^{\pm 6} = \pm 13{,}8155$
$\ln 10^{\pm 7} = \pm 16{,}1181$, $\ln 10^{\pm 8} = \pm 18{,}4207$.

| $n$ | $n^2$ | $n^3$ | $\sqrt{n}$ | $\sqrt[3]{n}$ | $\ln n$ | $\frac{1000}{n}$ | $\pi n$ | $\frac{\pi n^2}{4}$ | $n$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 50 | 2500 | 125000 | 7,0711 | 3,6840 | 3,9120 | 20,0000 | 157,08 | 1963,50 | 50 |
| 51 | 2601 | 132651 | 7,1414 | 3,7084 | 3,9318 | 19,6078 | 160,22 | 2042,82 | 51 |
| 52 | 2704 | 140608 | 7,2111 | 3,7325 | 3,9512 | 19,2308 | 163,36 | 2123,72 | 52 |
| 53 | 2809 | 148877 | 7,2801 | 3,7563 | 3,9703 | 18,8679 | 166,50 | 2206,18 | 53 |
| 54 | 2916 | 157464 | 7,3485 | 3,7798 | 3,9890 | 18,5185 | 169,65 | 2290,22 | 54 |
| 55 | 3025 | 166375 | 7,4162 | 3,8030 | 4,0073 | 18,1818 | 172,79 | 2375,83 | 55 |
| 56 | 3136 | 175616 | 7,4833 | 3,8259 | 4,0254 | 17,8571 | 175,93 | 2463,01 | 56 |
| 57 | 3249 | 185193 | 7,5498 | 3,8485 | 4,0431 | 17,5439 | 179,07 | 2551,76 | 57 |
| 58 | 3364 | 195112 | 7,6158 | 3,8709 | 4,0604 | 17,2414 | 182,21 | 2642,08 | 58 |
| 59 | 3481 | 205379 | 7,6811 | 3,8930 | 4,0775 | 16,9492 | 185,35 | 2733,97 | 59 |
| 60 | 3600 | 216000 | 7,7460 | 3,9149 | 4,0943 | 16,6667 | 188,50 | 2827,43 | 60 |
| 61 | 3721 | 226981 | 7,8102 | 3,9365 | 4,1109 | 16,3934 | 191,64 | 2922,47 | 61 |
| 62 | 3844 | 238328 | 7,8740 | 3,9579 | 4,1271 | 16,1290 | 194,78 | 3019,07 | 62 |
| 63 | 3969 | 250047 | 7,9373 | 3,9791 | 4,1431 | 15,8730 | 197,92 | 3117,25 | 63 |
| 64 | 4096 | 262144 | 8,0000 | 4,0000 | 4,1589 | 15,6250 | 201,06 | 3216,99 | 64 |
| 65 | 4225 | 274625 | 8,0623 | 4,0207 | 4,1744 | 15,3846 | 204,20 | 3318,31 | 65 |
| 66 | 4356 | 287496 | 8,1240 | 4,0412 | 4,1897 | 15,1515 | 207,35 | 3421,19 | 66 |
| 67 | 4489 | 300763 | 8,1854 | 4,0615 | 4,2047 | 14,9254 | 210,49 | 3525,65 | 67 |
| 68 | 4624 | 314432 | 8,2462 | 4,0817 | 4,2195 | 14,7059 | 213,63 | 3631,68 | 68 |
| 69 | 4761 | 328509 | 8,3066 | 4,1016 | 4,2341 | 14,4928 | 216,77 | 3739,28 | 69 |
| 70 | 4900 | 343000 | 8,3666 | 4,1213 | 4,2485 | 14,2857 | 219,91 | 3848,45 | 70 |
| 71 | 5041 | 357911 | 8,4261 | 4,1408 | 4,2627 | 14,0845 | 223,05 | 3959,19 | 71 |
| 72 | 5184 | 373248 | 8,4853 | 4,1602 | 4,2767 | 13,8889 | 226,19 | 4071,50 | 72 |
| 73 | 5329 | 389017 | 8,5440 | 4,1793 | 4,2905 | 13,6986 | 229,34 | 4185,39 | 73 |
| 74 | 5476 | 405224 | 8,6023 | 4,1983 | 4,3041 | 13,5135 | 232,48 | 4300,84 | 74 |
| 75 | 5625 | 421875 | 8,6603 | 4,2172 | 4,3175 | 13,3333 | 235,62 | 4417,86 | 75 |
| 76 | 5776 | 438976 | 8,7178 | 4,2358 | 4,3307 | 13,1579 | 238,76 | 4536,46 | 76 |
| 77 | 5929 | 456533 | 8,7750 | 4,2543 | 4,3438 | 12,9870 | 241,90 | 4656,63 | 77 |
| 78 | 6084 | 474552 | 8,8318 | 4,2727 | 4,3567 | 12,8205 | 245,04 | 4778,36 | 78 |
| 79 | 6241 | 493039 | 8,8882 | 4,2908 | 4,3694 | 12,6582 | 248,19 | 4901,67 | 79 |
| 80 | 6400 | 512000 | 8,9443 | 4,3089 | 4,3820 | 12,5000 | 251,33 | 5026,55 | 80 |
| 81 | 6561 | 531441 | 9,0000 | 4,3267 | 4,3944 | 12,3457 | 254,47 | 5153,00 | 81 |
| 82 | 6724 | 551368 | 9,0554 | 4,3445 | 4,4067 | 12,1951 | 257,61 | 5281,02 | 82 |
| 83 | 6889 | 571787 | 9,1104 | 4,3621 | 4,4188 | 12,0482 | 260,75 | 5410,61 | 83 |
| 84 | 7056 | 592704 | 9,1652 | 4,3795 | 4,4308 | 11,9048 | 263,89 | 5541,77 | 84 |
| 85 | 7225 | 614125 | 9,2195 | 4,3968 | 4,4427 | 11,7647 | 267,04 | 5674,50 | 85 |
| 86 | 7396 | 636056 | 9,2736 | 4,4140 | 4,4543 | 11,6279 | 270,18 | 5808,80 | 86 |
| 87 | 7569 | 658503 | 9,3274 | 4,4310 | 4,4659 | 11,4943 | 273,32 | 5944,68 | 87 |
| 88 | 7744 | 681472 | 9,3808 | 4,4480 | 4,4773 | 11,3636 | 276,46 | 6082,12 | 88 |
| 89 | 7921 | 704969 | 9,4340 | 4,4647 | 4,4886 | 11,2360 | 279,60 | 6221,14 | 89 |
| 90 | 8100 | 729000 | 9,4868 | 4,4814 | 4,4998 | 11,1111 | 282,74 | 6361,73 | 90 |
| 91 | 8281 | 753571 | 9,5394 | 4,4979 | 4,5109 | 10,9890 | 285,88 | 6503,88 | 91 |
| 92 | 8464 | 778688 | 9,5917 | 4,5144 | 4,5218 | 10,8696 | 289,03 | 6647,61 | 92 |
| 93 | 8649 | 804357 | 9,6437 | 4,5307 | 4,5326 | 10,7527 | 292,17 | 6792,91 | 93 |
| 94 | 8836 | 830584 | 9,6954 | 4,5468 | 4,5433 | 10,6383 | 295,31 | 6939,78 | 94 |
| 95 | 9025 | 857375 | 9,7468 | 4,5629 | 4,5539 | 10,5263 | 298,45 | 7088,22 | 95 |
| 96 | 9216 | 884736 | 9,7980 | 4,5789 | 4,5643 | 10,4167 | 301,59 | 7238,23 | 96 |
| 97 | 9409 | 912673 | 9,8489 | 4,5947 | 4,5747 | 10,3093 | 304,73 | 7389,81 | 97 |
| 98 | 9604 | 941192 | 9,8995 | 4,6104 | 4,5850 | 10,2041 | 307,88 | 7542,96 | 98 |
| 99 | 9801 | 970299 | 9,9499 | 4,6261 | 4,5951 | 10,1010 | 311,02 | 7697,69 | 99 |
| 100 | 10000 | 1000000 | 10,0000 | 4,6416 | 4,6052 | 10,0000 | 314,16 | 7853,98 | 100 |

1. Beispiel: $\ln 66377 = ?$
$\ln 66377 = \ln (663{,}77 \cdot 100) = \ln 663{,}77 + \ln 100 = 6{,}4980 + 4{,}6052 = 11{,}1032.$

2. Beispiel: $\ln 0{,}003745 = ?$ $0{,}003745 = 374{,}5 \cdot 10^{-5}$; $\ln 0{,}003745 = 5{,}9256 - 11{,}5129 = -5{,}5873.$

# 6. Schrifttumsverzeichnis.

## I. Bücher[1].

ABEGG, R., AUERBACH, FR., u. KOPPEL, I.: Handbuch der anorganischen Chemie. Leipzig 1906—1939 (wird fortgesetzt). S. Hirzel.
BABLIK, H.: Grundlagen des Verzinkens. Berlin 1930. Julius Springer.
BARCLAY, W. R. u. HAINSWORTH, C. H.: Electroplating. London 1912. Edw. Arnold.
BAUER, O., ARNDT, H., u. KRAUSE, W.: Die Verchromung. Berlin 1934. M. Krayn.
BAUER, O., KRÖHNKE, O., u. MASING, G.: Die Korrosion metallischer Werkstoffe. 3 Bände. Leipzig 1936–40. S. Hirzel.
BEDELL, W., u. LYON, D.: Practical Electroplating. Newark 1909. Hanson & Van Winkle.
BEILSTEINS Handbuch der organischen Chemie. Hrsg. von der Deutschen chemischen Gesellschaft. 4. Aufl. Berlin 1935 (wird fortgesetzt). Julius Springer.
BERUFSGENOSSENSCHAFT der chemischen Industrie: Unfallverhütungsvorschriften (gültig ab 1. 4. 1934). Berlin W 8. Carl Heymanns Verlag.
BETTS, A. G.: Lead refining by electrolysis. New York 1908. J. Wiley & Sons.
BEUTEL, E.: Bewährte Arbeitsweisen der Metallfärbung. 3. Aufl. Wien und Leipzig 1939. W. Braumüller.
BIEDERMANN, R., ROTH, W. A., u. KOPPEL, I.: Chemiker-Taschenbuch. 60., gegenüber der 58. (1937) unveränderte Aufl. Berlin 1940. Julius Springer.
BILFINGER, R.: Das Hartverchromungsverfahren. Leipzig 1939. Herm. Beyer.
BILLITER, J.: Prinzipien der Galvanotechnik. Wien 1934. Julius Springer.
BINDER, F.: Handbuch der Galvanoplastik oder die Elektrochemie in ihrer Anwendung, Gegenstände in Metall nachzubilden oder mit Metall zu überziehen. 5. Aufl. von WALKERS Galvanoplastik. Weimar 1884. B. F. Voigt.
BLUM, W., u. HOGABOOM, G. B.: Principles of electroplating and electroforming (electrotyping). 2. Aufl. New York 1930. McGraw-Hill Book Co.
BOHN, H.: Leitfaden der Physik (Oberstufe). Leipzig 1909. Quelle & Meyer.
BORCHERS, W.: Elektro-Metallurgie. 3. Aufl. Braunschweig 1902. H. Bruhn.
BRANDELY, A.: Die Operationen, Manipulationen und Geräthschaften der Elektro-Chemie in ihrer Anwendung auf Gold-, Silber- und Broncearbeiten, Galvanoplastik etc. Aus dem Französischen bearbeitet von FRIEDRICH HARZER. Weimar 1849. B. F. Voigt.
BUCHNER, G.: Die Metallfärbung. 6. Aufl. Berlin 1920. M. Krayn.
BUCHNER, G.: Hilfsbuch für Metalltechniker. 3. Aufl. Berlin 1923. Julius Springer.
BUCHNER, G.: Oberflächenveredlung der Metalle. Band I. Die Metallfärbung. Berlin 1935. M. Krayn.
BUCHNER, G.: Oberflächenveredlung der Metalle. Band II. Das Ätzen. Berlin 1935. M. Krayn.
COWPER-COLES, SH. O.: Elektrolytisches Verfahren zur Herstellung parabolischer Spiegel. Band XIV der Monographien über angewandte Elektrochemie, hrsg. von V. ENGELHARDT. Halle 1904. W. Knapp.
CZOCHRALSKI, J.: Moderne Metallkunde in Theorie und Praxis. Berlin 1924. Julius Springer.
ELSSNER, G.: Galvanotechnik. In: Handbuch der Technischen Elektrochemie. Hrsgb. von V. ENGELHARDT. Band 1. 3. Teil. Leipzig 1933. Akad. Verlagsges. m. b. H.

[1] Das chemisch-analytische Schrifttum ist der Zugehörigkeit wegen geschlossen in Teil II E auf S. 1115/7 aufgeführt und deshalb in dieser Zusammenstellung nicht wiederholt, da im Text darauf kein Bezug genommen wurde.

EVANS, ULICK R.: Korrosion, Passivität und Oberflächenschutz von Metallen. Deutsche Übersetzung von E. PIETZSCH. Berlin 1939. Julius Springer.

FISCHER, J., HESS, O., u. SEEBAUER, G.: Buchführung und Kostenrechnung. Leipzig 1939. G. A. Gloeckner.

FOERSTER, F.: Beiträge zur Kenntnis des elektrochemischen Verhaltens des Eisens. (Abhandlungen der Deutschen Bunsengesellschaft. Nr. 2.) Halle 1909. W. Knapp.

FOERSTER, F.: Elektrochemie wäßriger Lösungen. 4. Aufl. Leipzig 1923. Joh. Ambr. Barth.

GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie. Hrsg. von der Deutschen chemischen Gesellschaft. 8. Aufl. Berlin. Verlag Chemie.

| Syst.-Nr. | | | Syst.-Nr. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 19 | Wismut | (1927) | 54 | Wolfram | (1933) |
| 27 | Magnesium | (1937) | 58 | Kobalt | (1932) |
| 32 | Zink | (1924) | 59 | Eisen, Tl. A I | (1929) |
| 33 | Cadmium | (1925) | | „ Tl. C I | (1937) |
| 35 | Aluminium, Tl. A, B | (1934/5) | 63 | Ruthenium | (1938) |
| 36 | Gallium | (1936) | 64 | Rhodium | (1938) |
| 37 | Indium | (1936) | 66 | Osmium | (1939) |
| 38 | Thallium | (1939) | 67 | Indium | (1939) |
| 53 | Molybdän | (1935) | 68 | Platin | (1939) |

GORE, G.: Art of electro-metallurgy. New York 1856. Longmans.

GORE, G.: Theory and Practice of Electro-Deposition. London 1856. Griffin & Co.

HENZEL, FR.: Die Kostenrechnung der gewerblichen Wirtschaft. Stuttgart 1939. Muth'sche Verlagsbuchhandlung.

HESS, O., u. ZEIDLER, F.: Kommentar der RPÖ und LSÖ. Hamburg 1939. Hanseatische Verlagsanstalt.

v. HÜBL, A. Frhr.: Studien über die Erzeugung galvanoplastischer Druckplatten. Sonderabdruck aus den „Mitteilungen des K. K. Militärgeographischen Institutes", VI. Band. Wien 1886. Selbstverlag des K. K. Militärgeographischen Institutes.

JENNY, A.: Die elektrolytische Oxydation des Aluminiums und seiner Legierungen. Dresden und Leipzig 1938. Th. Steinkopff.

JORDIS, E.: Die Elektrolyse wäßriger Metallsalzlösungen, mit besonderer Berücksichtigung der in der Galvanotechnik üblichen Arbeitsweisen. Halle 1901. W. Knapp.

KEMPE, C.: Die Galvanoplastik. 6. Aufl. Nürnberg 1897. Selbstverlag.

KLEINSCHMIDT, B.: Schleif- und Poliertechnik. Berlin 1937. M. Krayn.

KRAUSE, H.: Galvanotechnik. 8. Aufl. Leipzig 1937. Dr. M. Jänecke. (9. Aufl. Febr. 1939, 10. Aufl. i. Vorb.)

KRAUSE, H.: Metallfärbung. 2. Aufl. Berlin 1937. Julius Springer.

KRAUSE, O. H.: Neue Wege der Kartenherstellung im Reichsamt für Landesaufnahme. Sonderheft 9 der Mitt. d. R. f. L. 2. Aufl. Berlin 1936. Verlag des R. f. L.

v. KRESS, G. L.: Die Galvanoplastik für industrielle und künstlerische Zwecke. Resultate 26jähriger Erfahrungen. Frankfurt a. M. 1867. Boselli's Buchhdlg.

LANGBEIN, G.: Handbuch der elektrolytischen Metallniederschläge. 6. Aufl. Leipzig 1906. J. Klinkhardt.

LASCH, E., u. ENGWICHT, O.: Der Gifthandel und die Vorbereitung zur Giftprüfung. 11. Aufl. Eberswalde — Berlin — Leipzig 1938. Rud. Müller.

LEITNER, FR.: Die Selbstkostenberechnung industrieller Betriebe. 9. Aufl. Frankfurt 1930. J. D. Sauerländer.

MACCHIA, O.: Der Phosphatrostschutz. Deutsche Ausgabe. Berlin 1940. Verlag Chemie.

MARTENS, A.: Handbuch der Materialienkunde für Maschinenbau. 2 Teile. Berlin 1898. Julius Springer.
McMILLAN, W. G.: Treatise on electro-metallurgy. 1. Aufl. Nov. 1890. 2. Aufl. Okt. 1899. 3. Aufl. Juli 1910. London. Charles Griffin & Co.
MELDAU, R.: Der Industriestaub, Wesen und Bekämpfung. Berlin 1926. VDI-Verlag.
MUSPRATTS theoretische, praktische und analytische Chemie in Anwendung auf Künste und Gewerbe. Enzyklopädisches Handbuch der Technischen Chemie von F. STOHMANN und B. KERL. 4. Aufl. Braunschweig 1893. Fr. Vieweg & Sohn.
PFANHAUSER, W.: Eisen. In: Handbuch der technischen Elektrochemie. Hrsg. von V. ENGELHARDT. Band 1. 1. Teil. Leipzig 1933. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.
PFANHAUSER, W.: Die Galvanoplastik. Band XI der Monographien über angewandte Elektrochemie, hrsg. von V. ENGELHARDT. Halle a. S. 1904. W. Knapp.
PFANHAUSER, W.: Verchromungstechnik. Leipzig 1931. Eigenverlag der Langbein-Pfanhauser Werke A.G.
PFANN, E.: Die Unterscheidung von galvanisch- und feuerverzinktem Eisen. Wien und Leipzig 1914. Carl Fromme.
RAWDON, H. S.: Protective metallic coatings. New York 1928. Chemical Catalog Company, Inc.
REICHSKURATORIUM FÜR WIRTSCHAFTLICHKEIT: Reinigen und Entfetten von Metallteilen. Veröffentlichung Nr. 91. Berlin 1935. Beuth-Verlag.
RICHTER, K.: Zink, Zinn und Blei. Wien und Leipzig 1909. A. Hartleben.
ROSELEUR, A.: Handbuch der Galvanoplastik oder der hydroelektrischen Metall-Überziehung in allen ihren Anwendungsarten, mit besonderen chemischen Abhandlungen und Notizen für galvanisches (elektro-chemisches) Vergolden, Vermessingen und Bronciren von Zink etc. Nach dem Französischen. Deutsch bearbeitet nach dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft von H. WILLICH und G. KASELOWSKY. Stuttgart 1862. Rieger.
ROSELEUR, A.: Manipulations hydroplastiques. Guide Pratique du Doreur, de l'Argenteur et du Galvanoplaste. 6. Aufl., durchgesehen und erweitert von E. DELVAL. Paris 1892. G. Pascalis.
ROTH, W. A.: Physikalisch-chemische Übungen. 4. Aufl. Leipzig 1928. Leopold Voß.
SCHLÖTTER, M.: Galvanostegie. Band I. Halle 1910. W. Knapp.
SCHLOMANN, A.: Illustrierte technische Wörterbücher in sechs Sprachen. Band II. Elektrotechnik und Elektrochemie. Berlin 1928. Technische-Wörterbücher-Verlag G. m. b. H. (Auslieferung durch VDI-Verlag.)
SCHULZ, O.: Farbspritzen und Gasschutz. In: Aufklärungsschriften über Gasschutz, hrsg. von der Auergesellschaft (DEGEA). Berlin 1936.
SMEE, A.: Elements of electrometallurgy. 1843. Neuauflage 1851. London. Longman.
STOCKMEIER, H.: Handbuch der Galvanostegie und Galvanoplastik. Halle a. S. 1899. W. Knapp.
SYRUP, FR.: Handbuch des Arbeiterschutzes und der Betriebssicherheit. Berlin 1927. Reimar Hobbing.
URQUHART, J. W.: Electro-Plating. 2. Aufl. London 1888. Lockwood.
VDE: Vorschriftenbuch des VDE. 22. Aufl. Berlin 1939. ETZ-Verlag G. m. b. H.
VOGEL, O.: Handbuch der Metallbeizerei. Band 1. Nichteisenmetalle. Berlin 1938. Verlag Chemie.
WALKER, CH.: Die Galvanoplastik für Künstler, Gewerbetreibende und Freunde der Numismatik, oder faßliche Anweisung, Münzen, Medaillen oder andere Gebilde der Kunst in metallischer Form zu reproduciren, Kupferplatten und daguerreo-

typische Lichtbilder auf galvanischem Wege zu ätzen etc. Nebst ergänzenden Zusätzen des Übersetzers. Nach der 18. Aufl. des englischen Werkes deutsch bearbeitet von CHR. H. SCHMIDT. 2. Aufl. Weimar 1850. B. F. Voigt.

WATT, A.: The Electro-Plating and Electro-Refining of Metals. Neue Ausgabe von WATTS „Electro-Deposition", bearbeitet von A. PHILIP. London 1910. C. Lockwood & Son.

WEBER, M.: Die Kunst des Bildformers und Gipsgießers. 5. Aufl. Weimar 1886. B. F. Voigt.

WEIGELT, C.: Unsere natürlichen Fischgewässer, wie sie sein sollten und wie sie geworden sind. Sonderabdruck aus: Vorschriften zur Entnahme und Untersuchung von Abwässern und Fischwässern. Stuttgart 1902. E. Ulmer.

WEISS, J.: Die Galvanoplastik. 5. Aufl. Wien und Leipzig 1909. (6. Aufl. 1924.) A. Hartleben.

WOGRINZ, A., u. BUCHNER, G.: Die Galvanotechnik. 5. Aufl. von H. STEINACH und G. BUCHNER: Die galvanischen Metallniederschläge und deren Ausführung. Berlin 1940. M. Krayn.

## II. Dissertationen.

BRUNNER, A.: Beiträge zur Kenntnis der elektrolytischen Abscheidung der Metalle aus den Cyanidlösungen, insbesondere von Silber und Cadmium. Diss. Zürich 1907.

ELSSNER, G.: Beiträge zur Kenntnis des elektrochemischen Verhaltens des Arsens. Diss. Dresden 1923.

ENGEMANN, K.: Über das Abblättern des Elektrolytnickels. Diss. Dresden 1911.

HOLTZ, A.: Über den Einfluß von Fremdstoffen auf Elektrolyteisen und seine magnetischen Eigenschaften. Diss. Berlin 1911.

KAATZ, L.: Die elektrolytische Zinnabscheidung aus borfluorwasserstoffsaurer Lösung. Diss. Univ. Berlin 1910.

MÜLLER, A.: Über die Darstellung des Elektrolyteisens, dessen Zusammensetzung und thermische Eigenschaften. Diss. Aachen 1909.

NÄF, E.: Versuche zur Theorie der elektrolytischen Weißblechentzinnung. Diss. Dresden 1911.

RÖMMLER, W.: Über den Wasserstoffgehalt des Elektrolytnickels. Diss. Dresden 1907.

SCHADE, M.: Über die Polarisation bei der elektrolytischen Nickelabscheidung. Diss. Dresden 1912.

WAGNER, K. M.: Über die Stromverteilung in Elektrolyten. Diss. Braunschweig 1936.

## III. Zeitschriften.

| Abkürzung im Text | Titel | Verlag | Bemerkung |
|---|---|---|---|
| Alluminio | Alluminio | Milano, Via Cappellari 2 | |
| Aluminium | Aluminium | Berlin W 50, Budapester Straße 53 | |
| Aluminium-Arch. | Aluminiumarchiv | Berlin W 9, Aluminium-Zentrale, Abtl. Lit. Bür. | |
| Analyst | Analyst | Cambridge, W. Heffer & Sons, Ltd. | |
| Angew. Chem. | Angewandte Chemie | Berlin W 35, Verlag Chemie, Corneliusstr. 3 | Fortsetzg. von: Z. angew. Chem. |
| Ann. Phys., Lpz. | Annalen der Physik | Leipzig, Johann Ambrosius Barth | |
| Anz. Bergw. | Anzeiger für Berg-, Hütten- und Maschinenwesen | Essen, W. Girardet | Heißt ab Bd. 56 Nr. 44 vom 1. 6. 1934: Anz. Maschinenw. |
| Anz. Maschinenw. | Anzeiger für Maschinenwesen | Essen, W. Girardet | Fortsetzg. von: Anz. Bergw. |
| Arb. Kaiserl. Gesundheitsamt | Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt | Berlin W 9, Julius Springer | |
| Arch. Buchgewerbe | Archiv für Buchgewerbe und Gebrauchsgraphik | Leipzig, Deutscher Buchgewerbeverein | |
| Arch. Gewerbepath. | Archiv für Gewerbepathologie und Gewerbehygiene | Berlin W 9, Julius Springer | |
| Atti Congr. naz. Chim. pura appl. | Atti Congresso Nazionale di Chimica Pura ed Applicata | Roma, Assoc. Italiana di Chimica | |
| Ber. dtsch. chem. Ges. | Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft | Berlin W 35, Verlag Chemie, Corneliusstr. 3 | |
| Berzelius Jahresber. | Berzelius' Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften | | |
| Brass World | Brass World, Plating-Polishing-Finishing | | Heißt von Januar 1933 ab: Platers' Guide (s. d.) |
| B. S. S. | British Standard Specifications | British Standards Institution, Publ. Dep., 28, Victoria Street, London SW 1 | |
| Bull. Amer. Soc. Test. Mat. | American Society for Testing Materials, Bulletin | Philadelphia, 260 South Broad Street | |
| Bull. Bur. Stand. | Bulletin of the Bureau of Standards | Washington, Government Printing Office | |
| Bull. chem. Soc. Japan | Bulletin of the Chemical Society of Japan | Tokio, Maruzen Co., Ltd. | |

| Abkürzung im Text | Titel | Verlag | Bemerkung |
|---|---|---|---|
| Bull. Soc. Chim. France | Bulletin de la Société Chimique de France | Paris VI, Masson & Cie, 120 Blvd. Saint-Germain | |
| Bull. Soc. Enc. Ind. nat. | Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale | Paris VI, 44 Rue des Rennes | |
| Bull. Soc. franç. Electr. | Bulletin de la Société Française des Electriciens | Paris (6), Gauthiers-Villars, 55, Quai des Grands-Augustins | |
| Bur. Stand. J. Res. | Bureau of Standards Journal of Research | | Heißt von Bd. 13 (Juli 1934) ab: J. Res. Nat. Bur. Stand. |
| Cbl. Hütten Walzw. | Centralblatt der Hütten und Walzwerke | Berlin SW 48, Wilhelmstraße 8, Industrieverlag von Hernhaussen | |
| Chem. Age | Chemical Age | London E.C. 4, Bouverie House, 154, Fleet St. | |
| Chem. and Ind. | Chemistry and Industry | London, E.C. 2, Central House, 46, Finsbury Square | Bis Januar 1937 enthalten in J. Soc. chem. Ind. (s. d.) |
| Chem. Apparatur | Chemische Apparatur | Berlin W 9, Julius Springer | |
| Chem. Fabrik | Chemische Fabrik | Berlin W 35, Verlag Chemie, Corneliusstr. 3 | |
| Chem. J., Ser. B, J. appl. Chem. | Chemisches Journal, Serie B, Journal of applied Chemistry | Moskau-Leningrad, Isd. Akad. Nauk. | |
| Chemiker-Ztg. | Chemiker-Zeitung | Köthen i. A. | |
| Chem. metall. Engng. | Chemical and Metallurgical Engineering | New York City, McGraw-Hill. Publ. Co., 330 W. 42nd St. | Fortsetzung von: Electrochem. Ind. |
| Chem.-Pharm. Zbl. | Chemisch-Pharmaceutisches Zentralblatt | Leipzig, Leopold Voss | Fortsetzung von: Pharm. Zbl., heißt ab 1856 Chem. Zbl. |
| Chem. Reviews | Chemical Reviews | Baltimore, Williams & Wilkins Co. | |
| Chem. Zbl. | Chemisches Zentralblatt | Berlin, Verlag Chemie, Corneliusstr. 3 | Fortsetzung von: Chem.-Pharm. Zbl. |
| Chim. et Ind. | Chimie et Industrie | Paris VII, 28, Rue Saint Dominique | |
| Circular Bur. Stand. | Circular of the Bureau of Standards | Washington, D.C., Government Printing Office | |
| C. R. Acad. Sci., Paris | Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences | Paris, Gauthier-Villars, Quai des Grands-Augustins 55 | |

| Abkürzung im Text | Titel | Verlag | Bemerkung |
|---|---|---|---|
| Dtsch. Mechaniker-Ztg. | Deutsche Mechaniker-Zeitung | | Beilage zu: Z. Instrumentenkde. (s. d.) |
| Dinglers polytechn. J. | Dinglers Polytechnisches Journal | Berlin W 50, Richard Dietze, Verlagsbuchhandl., Regensburger Straße 12a | Mit Bd. 346 Nr. 12 (1931) Erscheinen eingestellt |
| Durferrit-Mitt. | Durferrit-Mitteilungen | Frankfurt/Main, Durferrit-Ges. | |
| Electr. Wld., N. Y. | Electrical World | New York, McGraw-Hill Publ. Co., 330 West 42nd Street | |
| Electricien | Electricien | Paris VI, 92 Rue Bonaparte | |
| Electrochem. Ind. | Electrochemical Industry | New York, Electrochemical Publ. Co. | Fortsetzg. s. Chem. metall. Engng. |
| Elektrotechn. u. Masch.-Bau | Elektrotechnik und Maschinenbau | Wien, Elektrotechnischer Verein, Theobaldgasse 12 | |
| Engineer, Lond. | Engineer | London W.C. 2, 28, Essex Str. | |
| Engng. Min. J. | Engineering and Mining Journal | New York, McGraw-Hill Publ. Co., 330 West 42nd Str. | |
| Engng. Progr. | Engineering Progress | Berlin W 9, „Progressus", Potsdamer Str. 28 | |
| Engng. Res. Bull. | Engineering Research Bulletin | Ann. Arbor, University of Michigan, Dept. of Engineering Research | |
| ETZ | Elektrotechnische Zeitschrift | Berlin W 9, Julius Springer | |
| Federal Spec. | Federal Specifications | Washington, U. S. Government Printing Office | |
| Feinmech. u. Präz. | Feinmechanik und Präzision | Leipzig C 1, C. F. Winter, Seeburgstr. 57 | |
| Galvano | Galvano | Paris 8, Av. de Friedland 30 | |
| Gesundh.-Ing. | Gesundheits-Ingenieur | München und Berlin, R. Oldenbourg | |
| Gießerei | Die Gießerei | Gießerei-Verlag G.m.b.H. Düsseldorf | |
| Gilberts Ann. Phys. | Annalen der Physik, angefangen von Gren, fortgesetzt von Gilbert | Halle, Rengersche Buchhdlg. | Heißt ab 1824: Pogg. Ann. |
| Gummi-Ztg. | Gummi-Zeitung | Berlin SW 68, Alexandrinenstr. 108 | |
| Haus-Z. Alumin. | Hauszeitschrift der V.A.W. und Erftwerk A.-G. für Aluminium | Berlin W 8, Französische Straße 4 | Mit Bd. 4, Nr. 4/6 (Juli 1932) Erscheinen eingestellt |
| Helv. chim. Acta | Helvetica chimica Acta | Basel und Genf, Georg & Co. | |

| Abkürzung im Text | Titel | Verlag | Bemerkung |
|---|---|---|---|
| Ill. Ztg. Blechind. | Illustrierte Zeitung für Blechindustrie und Installation | Leipzig C 1, Frommannstraße 6 | |
| Ind. Chemist | Industrial Chemist and Chemical Manufacturer | London SW 1, Westminster, 33, Tothill Street | |
| Industr. Engng. Chem. | Industrial and Engineering Chemistry | Washington, D.C., Mills Building | |
| Industrieblatt | Das Industrieblatt | Stuttgart-O, Neckarstraße 123, Gewerbl. Fachzeitschriftenverlag G.m.b.H. | |
| Inform.-Dienst | Informationsdienst der Aluminium-Zentrale | Aluminium-Zentrale, Abt. Lit. Büro, Berlin W 9, Potsdamer Str. 23a | |
| Int. Tin Res. techn. Publ., Ser. A–D | International Tin Research and Development Council, Technical Publications, Serie A–D | London Greenford, International Tin Research and Development Council, Fraser Road | |
| Iron Age | Iron Age | Philadelphia, Pa., Chilton Co., Chestnut & 56th Sts. | |
| J. Amer. ceram. Soc. | Journal of the American Ceramic Society | Easton, Pa., 20th & Northampton Sts. | |
| J. Amer. chem. Soc. | Journal of the American Chemical Society | Washington, D.C., C. L. Parsons, Mills Building | |
| J. appl. Chem. | Journal of Applied Chemistry | Moskau-Leningrad, Isd. Akad. Nauk. | |
| J. Electrodepositors' techn. Soc. | Journal of the Electrodepositors' Technical Society | London, E.C. 1, Northampton Polytechnic Institute, St. John Street, Clerkenwell | |
| J. Franklin Inst. | Journal of the Franklin Institute | Philadelphia, Franklin Institute, Parkway at Twentieth St. | |
| J. Inst. Met. | Journal of the Institute of Metals | London SW 1, Institute of Metals, 4, Grosvenor Gardens | |
| J. Iron Steel Inst. | Journal of the Iron and Steel Institute | London SW 1, 4, Grosvenor Gardens | |
| J. phys. Chem. | Journal of Physical Chemistry | Baltimore, Mount Royal and Guilford Avenues | |
| J. prakt. Chem. | Journal für praktische Chemie | Leipzig, Johann Ambrosius Barth, Salomonstraße 18b | |
| J. Res. Nat. Bur. Stand. | Journal of Research of the National Bureau of Standards | Washington, D.C., Government Printing Office | Fortsetzg. von: Bur. Stand. J. Res. |
| J. Soc. chem. Ind. | Journal of the Society of Chemical Industry | London NW 1, Clifton House, Euston Road | Bis Jan. 1937 enthalten in J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. |

| Abkürzung im Text | Titel | Verlag | Bemerkung |
|---|---|---|---|
| J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. | Journal of the Society of Chemical Industry, Chemistry & Industry | London NW 1, Clifton House, Euston Road | Ab Jan. 1937 geteilt in J. Soc. chem. Ind. und Chem. and Ind. |
| Jahrb. Elektrochem. | Jahrbuch der Elektrochemie | Halle a. S., W. Knapp | |
| Klimschs Druckerei-Anz. | Klimschs Druckerei-Anzeiger | Klimsch & Co., Frankfurt/M. | |
| Korrosion u. Metallsch. | Korrosion und Metallschutz | Berlin W 35, Verlag Chemie, Corneliusstr. 3 | |
| Liebigs Ann. Chem. | Liebigs Annalen der Chemie | Berlin W 35, Verlag Chemie, Corneliusstr. 3 | |
| Machinery, Lond. | Machinery | London NW 1, Machinery Publ. Co., Ltd., Clifton House, Euston Road | |
| Machinery, N. Y. | Machinery | New York, Industrial Press, 140–148 Lafayette Street | |
| Machinist | Machinist | London WC 2, McGraw-Hill Publ. Co., Ltd., Aldwych House, Aldwych | |
| Maschinenschaden | Maschinenschaden | Allianz u. Stuttgarter Verein Versicherungs-A.-G., Berlin W 8, Taubenstr. 1/2 | |
| Mech. World | Mechanical World and Engineering Record | Manchester 3, Emmott and Co., Ltd., 31, King St. West | |
| Melliand Textilber. | Melliand Textilberichte | Heidelberg, Melliand Textilberichte | |
| Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ. | Memoirs of the College of Science, Kyoto Imperial University | Tokyo, Maruzen Co., Ltd. | |
| Mem. Soc. Sci. Bohême | Memoires de la Société Royale des Sciences de Bohême | | Fortsetzung von: S.-B. kgl. böhm. Ges. Wiss. |
| Metal Clean. Finish. | Metal Cleaning and Finishing | Pittsburgh, Pa., Iron and Steel Publ. Co., Wabash Building | |
| Metal Finish. | Metal Finishing | | Fortsetzung von: Metal Ind., N. Y. |
| Metal Ind., Lond. | Metal Industry (London) | London WC 2, Louis Cassier Co., 22, Henrietta St. | |
| Metal Ind., N. Y. | Metal Industry (New York) | New York City, 116, John St. | Enthält von Juli 1936 ab die Ztschr. Platers' Guide; heißt ab Juli 1940: Metal Finish. |
| Metall | Das Metall | Berlin S 42, Otto Elsner Verl.-Ges. | Eingestellt mit 1921 |

| Abkürzung im Text | Titel | Verlag | Bemerkung |
|---|---|---|---|
| Metallurgia, Manch. | Metallurgia | Manchester, 21, Albion Street | |
| Metallurgist | Metallurgist | London WC 2, 28, Essex Street | |
| Metallwarenind. | Metallwaren-Industrie und Galvano-Technik | Leipzig N 22, F. Ernst Steiger, Blumenstr. 10 | |
| Metallwirtsch. | Metallwirtschaft, Metallwissenschaft, Metalltechnik | Berlin W 35, Kluckstr. 21 | |
| Metal Progr. | Metal Progress | Cleveland, Ohio, 7016 Euclid Av. | |
| Metals & Alloys | Metals and Alloys | New York, 330 West, 42nd Str. | |
| Métaux et Corros. | Métaux et Corrosion | Paris 6e, 14, Rue de Tournon | |
| Mh. Chem. | Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften | Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft Becker & Erler, Kom.-Ges. | |
| Mitt. dtsch. Mat.-Prüf.-Anst. | Mitteilungen der deutschen Materialprüfungsanstalten | Berlin W 9, Julius Springer | Fortsetzung von: Mitt. kgl. Mat.-Prüf.-Amt |
| Mitt. Forsch.-Inst., Schwäb. Gmünd | Mitteilungen des Forschungsinstituts und Probieramts für Edelmetalle an der Staatl. Höheren Fachschule Schwäb. Gmünd | Schwäb. Gmünd, Forsch.-Inst. u. Probieramt für Edelmetalle | |
| Mitt. kgl. Mat.-Prüf.-Amt | Mitteilungen aus dem Königlichen Materialprüfungsamt Berlin-Lichterfelde-West | Berlin W 9, Julius Springer | Heißt ab 1928: Mitt. dtsch. Mat.-Prüf.-Anst. |
| Monthly Rev. Amer. Electro-Platers' Soc. | Monthly Review of the American Electro-Platers' Society | Springfield, Mass., 90, Maynard Str. | |
| Motorkritik | Motorkritik | Frankfurt/M., H. Bechhold | |
| Nickel-Ber. | Nickelberichte | Nickel-Informationsbüro, Frankfurt/M. | |
| Nickel-Bull. | The Nickel Bulletin | The Mond Nickel Comp., Ltd., Imperial Chemical House, Millbank, London SW | |
| Oberflächentechn. | Oberflächentechnik | Coburg, Müller & Schmidt | |
| Pharm. Zbl. | Pharmaceutisches Zentralblatt | Leipzig, Leopold Voss | Heißt ab 1853: Chem.-Pharm. Zbl. |
| Phil. Mag. | Philosophical Magazine and Journal of Science | London, Taylor & Francis, Red Lion Court, Fleet Street | |

| Abkürzung im Text | Titel | Verlag | Bemerkung |
|---|---|---|---|
| Phys. Rev. | Physical Review | Lancaster, Pa., Prince and Lemon Sts. | |
| Platers' Guide | Platers' Guide | | Fortsetzung von: Brass World, von Juli 1936 ab vereinigt mit Metal Industry, New York |
| Pogg. Ann. | Poggendorf Annalen der Physik und Chemie | | Fortsetzung von: Gilberts Ann. Phys.; heißt später: Wiedemanns Ann., dann Ann. Phys., Lpz. |
| Proc. Amer. Soc. Test. Mater. | Proceedings of the American Society for Testing Materials | Philadelphia, 260, S. Broad Street | |
| Prod. Finish. | Products Finishing | Cincinnati, Ohio, Gardner Publications Inc., 431, Main Str. | |
| Reichsarb.-Bl. | Reichsarbeitsblatt | Berlin W 9, Otto Stollberg | |
| Reproduktion | Reproduktion | Klimsch & Co., Frankfurt/M. | |
| Rev. du Nickel | Revue du Nickel | Paris IX, Centre d'Information du Nickel, Boulevard Hausmann 7 et 9 | |
| Rev. Métall. | Revue de Métallurgie | Paris IX, 5, Cité Pigalle | |
| RKW-Nachr. | RKW-Nachrichten (Reichskuratorium für Wirtschaftlichkeit) | Berlin, Beuth-Verlag | |
| S.-B. Akad. Wiss. Wien | Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften Wien | Wien u. Leipzig, Hölder-Pichler-Tempsky A.-G. | |
| S.-B. kgl. böhm. Ges. Wiss. | Sitzungsberichte der Kgl. böhmischen Gesellschaft der Wissenschaften | Prag, Tempsky | Heißt ab 1873: Zprávy o zasedánik-zálovské českospolečnosti nauk v. Praze; ab 1918: Mem. Soc. Sci. Bohême (s. d.) |
| Schleifmittelind. | Schleifmittelindustrie | Hoya-Weser, Verlag der Schleif- und Poliertechnik | Ab 1935: Schleif- und Poliertechnik |
| Schweiz. techn. Z. | Schweizerische Technische Zeitschrift | Zürich 3, Art. Inst. Orell Füssli, Dietzingerstr. 3 | |
| Shipbuilder | The Shipbuilder (and Marine Engine-Builder) | London SW 1, 39, Victoria Street | |

| Abkürzung im Text | Titel | Verlag | Bemerkung |
|---|---|---|---|
| Stahl u. Eisen | Stahl und Eisen | Düsseldorf, Verlag Stahleisen | |
| Steel | Steel | Cleveland, Ohio, Penton Publ. Co., Penton Building | |
| Synthet. appl. Finishes | Synthetic and Applied Finishes | London W 1, 37/38, Golden Squ., Piccadilly Circus | Ab März 1936 vereinigt mit Paint Technology |
| Techn. Mh. | Technische Monatshefte | Stuttgart, Franck'sche Verlagshandlung | |
| Technol. Pap. U. S. Bur. Stand. | Technologic Papers of the U. S. Bureau of Standards, Washington | Washington, D. C., Government Printing Office | |
| Techn. Zbl. prakt. Metallbearb. | Technisches Zentralblatt für praktische Metallbearbeitung | Berlin SW 68, Union Deutsche Verlagsgesellschaft Roth & Co., Alexandrinenstr. 108 | |
| Trans. Amer. electrochem. Soc. | Transactions of the American Electrochemical Society | New York City, Columbia Univ. | Heißt ab Bd. 59 (1931) Trans. electrochem. Soc. |
| Trans. electrochem. Soc. | Transactions of the Electrochemical Society | New York City, Columbia Univ. | Fortsetzung von: Trans. Amer. electrochem. Soc. |
| Trans. Faraday Soc. | Transactions of the Faraday Society | London, Gurney & Jackson, 98, Great Russell St. | |
| Usine | Usine | Paris IX, 15, Rue Bleue | |
| Werkstattstechnik | Werkstattstechnik und Werksleiter | Berlin W 9, Julius Springer | |
| Werkstoffe u. Korros. | Werkstoffe und Korrosion | Berlin W 9, Julius Springer | Monatsbeilage zu „Chemische Apparatur“ |
| Wiss. Veröff. Siemens-Werk | Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus den Siemens-Werken | Berlin W 9, Julius Springer | |
| Z. anal. Chem. | Zeitschrift für analytische Chemie | München, J. F. Bergmann | |
| Z. angew. Chem. | Zeitschrift für angewandte Chemie | | Heißt von Bd. 45 (Jan. 1932) ab: Angew. Chem. |
| Z. anorg. allg. Chem. | Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie | Leipzig, Leopold Voss | |
| Zbl. Gewerbehygiene | Zentralblatt für Gewerbehygiene und Unfallverhütung | Berlin W 9, Julius Springer | |
| Z. Elektrochem. | Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie | Berlin W 35, Verlag Chemie, Corneliusstr. 3 | |

| Abkürzung im Text | Titel | Verlag | Bemerkung |
|---|---|---|---|
| Z. Instrumentenkde. | Zeitschrift für Instrumentenkunde | Berlin W 9, Julius Springer | |
| Z. Metallkde. | Zeitschrift für Metallkunde | Berlin NW 7, VDI-Verlag, Dorotheenstr. 40 | |
| Z. Metall- u. Schmuckw.-Fabr. | Zeitschrift für Metall- u. Schmuckwaren-Fabrikation sowie Verchromung | Leipzig S 3, Eugen G. Leuze, Bayrische Str. 61 | |
| Z. Phys. | Zeitschrift für Physik | Berlin W 9, Julius Springer | |
| Z. phys. Chem. Abt. A | Zeitschrift für Physikalische Chemie, Abt. A | Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges. | |
| Z. techn. Phys. | Zeitschrift für Technische Physik | Leipzig, Joh. Ambrosius Barth | |
| Z. Unters. Nahrungsmitt. | Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel | Berlin W 9, Julius Springer | |
| Z. VDI | Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure | Berlin NW 7, VDI-Verlag, Dorotheenstr. 40 | |

# 7. Patentverzeichnis.

| Nummer | Seite | Nummer | Seite | Nummer | Seite |
|---|---|---|---|---|---|
| 505728 | 1133 | 576099 | 834 | 627559 | 819 |
| 507218 | 1212 | 576227 | 1321 | 629071 | 801 |
| 507623 | 834 | 576585 | 865 | 629668 | 1319, 1322 |
| 507858 | 780, 1400 | 577390 | 1328 | 630934 | 838 |
| 508157 | 1342 | 577746 | 1349 | 631534 | 549 |
| 508206 | 1292 | 577747 | 834 | 632527 | 268 |
| 515579 | 1409 | 579064 | 1342 | 633320 | 1030 |
| 519628 | 821 | 579281 | 350 | 635322 | 1001, 1003 |
| 520835 | 1350 | 580816 | 299 | 635441 | 1322 |
| 523161 | 482 | 580944 | 1124 | 635719 | 1329 |
| 524835 | 1309 | 581013 | 752 | 636489 | 934 |
| 527739 | 800, 1258 | 582528 | 894, 896, 898, 900 | 636490 | 960 |
| 527827 | 479, 481 | 582633 | 834 | 637148 | 806 |
| 528766 | 1292 | 582910 | 1221 | 637648 | 718 |
| 528885 | 1409 | 585633 | 1321 | 637777 | 876 |
| 530525 | 851 | 585708 | 542 | 637988 | 730 |
| 530605 | 1252 | 586490 | 1321 | 638551 | 264 |
| 530779 | 1332 | 591373 | 481 | 639447 | 1066 |
| 530780 | 1327 | 594062 | 1040 | 641107 | 761 |
| 533179 | 1350 | 595659 | 1339 | 642373 | 1322 |
| 534602 | 1321 | 595729 | 1321 | 642665 | 1322 |
| 536013 | 269 | 597546 | 1221 | 645979 | 305 |
| 538109 | 535 | 600311 | 373 | 646515 | 198, 220 |
| 541990 | 1240 | 601036 | 1268 | 647334 | 878 |
| 545503 | 1342 | 601934 | 835 | 647427 | 1001 |
| 545543 | 835 | 602655 | 839 | 649096 | 781 |
| 546100 | 835 | 602786 | 1213 | 651132 | 803 |
| 547312 | 1321 | 603678 | 834, 1214 | 651445 | 481 |
| 549776 | 1327 | 605474 | 1321 | 653557 | 1350 |
| 550967 | 1327 | 605551 | 898, 900 | 654270 | 901 |
| 551001 | 1314 | 606751 | 819 | 654419 | 908 |
| 553613 | 735 | 608268 | 822, 851 | 655146 | 232, 514 |
| 553863 | 1327 | 611581 | 1332 | 656396 | 726 |
| 556315 | 1409 | 614567 | 729 | 657365 | 827 |
| 557481 | 790, 1408 | 614801 | 875 | 659103 | 1297 |
| 557482 | 1317 | 615814 | 1322 | 660306 | 964 |
| 558022 | 292, 1405 | 618243 | 1322 | 661266 | 1001 |
| 559680 | 1212 | 620209 | 1314 | 661938 | 1083 |
| 563312 | 1212 | 620793 | 1030 | 663478 | 247 |
| 563435 | 834 | 621731 | 876 | 663988 | 1053 |
| 564088 | 874 | 622585 | 1028 | 664201 | 292 |
| 565765 | 299 | 622821 | 1028 | 664239 | 198 |
| 568471 | 433, 513, 1403 | 624306 | 482 | 666288 | 859 |
| 572342 | 838 | 625216 | 566 | 666613 | 901 |
| 572453 | 914, 934, 939 | 626258 | 1408 | 666718 | 1385 |
| 573300 | 1409 | 626322 | 895 | 666756 | 1084 |
| 573434 | 299 | 626758 | 1001 | 667199 | 877 |
| 574902 | 1342 | 627264 | 876 | 667460 | 1329 |

**Deutsche Reichs-Gebrauchsmuster (DRGM.).**



**Deutsche Patentanmeldungen (D. Patanm.).**



**Amerikanische Patente (A.P.).**

## Canadische Patente (Can.P.).



## Englische Patente (E.P.).

## Französische Patente (F.P.).



## Italienische Patente (It.P.).



## Oesterreichische Patente (Oe.P.).

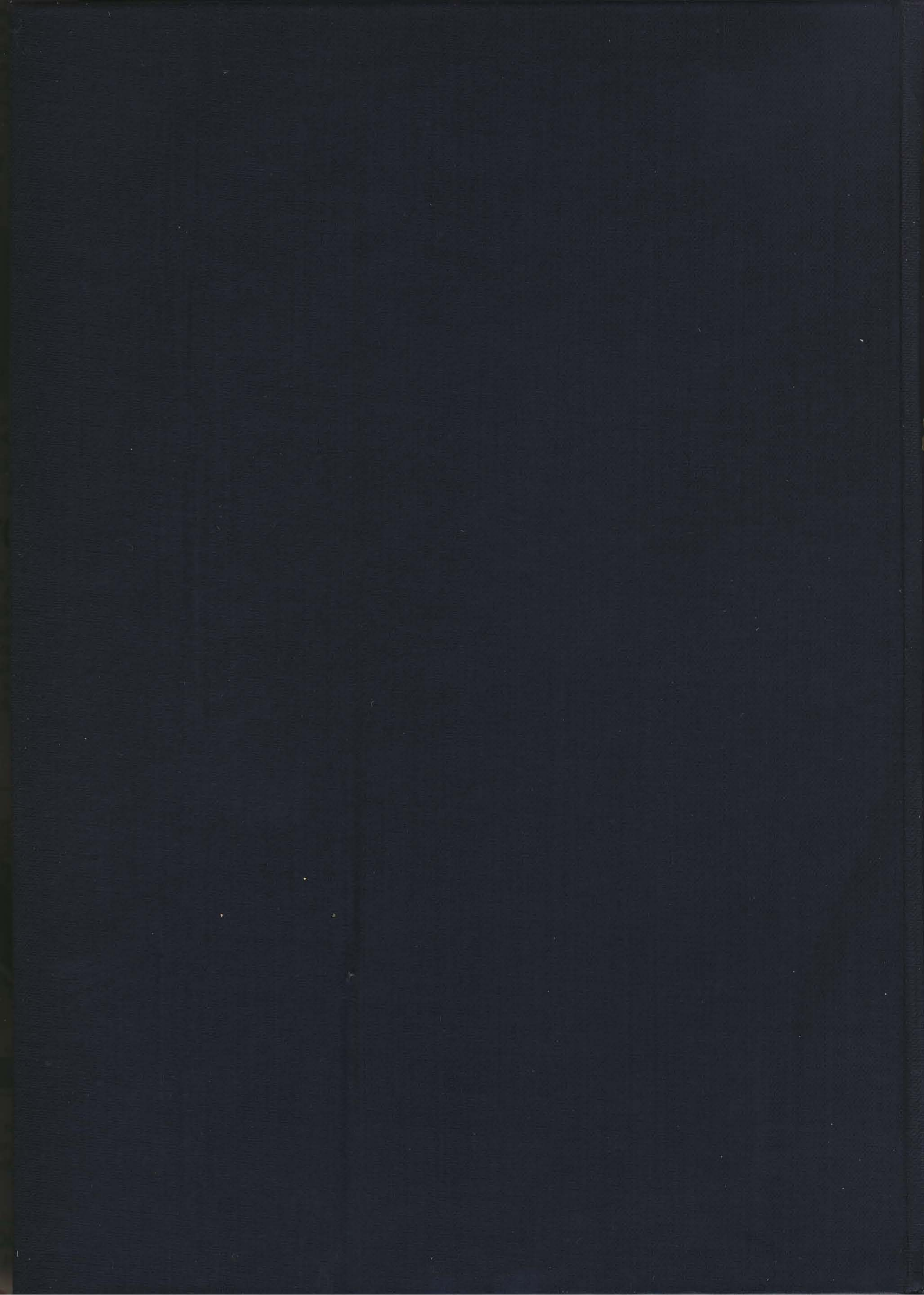


## Schweizerische Patente (Schwz.P.).

# 8. Namenverzeichnis.

# 9. Sachverzeichnis.

(In Klammern gesetzte, schräg gedruckte Zahlen geben die Nummern der Chemikalientabelle an.)



PFANHAUSER

Galvano-
technik

II

8. Auflage

